Dott. Prof. G. SALOMONE

Guida pratica per

LA PREPARAZIONE DEI PRODOTTI CHIMICI

PRODOTTI MINERALI

400 PRODOTTI DIVERSI

— 9 *FIGURE* —

G. LAVAGNOLO
Editore - Torino

DR. G. SALOMONE

GUIDA PRATICA
PER LA
PREPARAZIONE
DEI
PRODOTTI CHIMICI

PRODOTTI MINERALI

400 PRODOTTI DIVERSI
9 FIGURE

G. LAVAGNOLO - Editore
Corso Vitt. Em., 123 Torino

L'opera è stata digitalizzata da Edoardo Mori per il sito
www.earmi.it
Revisione del testo a cura del prof. Paolo Biasutti
Nonostante accurate ricerche non è stato possibile
reperire soggetti titolari di diritti d'autore.
L'opera digitalizzata può essere utilizzata per fini non commerciali.

PREFAZIONE

Raccolgo in questo volume le indicazioni pratiche per la preparazione di una serie numerosa di sostanze inorganiche, alcune delle quali non costituiscono dei veri prodotti commerciali e non sono quindi facilmente reperibili, tanto più in questi tempi. I procedimenti descritti, oltre a servire come esempio per esercitazioni scolastiche, permettono di ottenere i prodotti esaminati: elementi chimici allo stato libero, acidi, basi, sali semplici e complessi, ecc., senza l'ausilio di apparecchi diversi da quelli adoperati normalmente nei laboratori chimici e quindi solo in quantità limitata, quale occorre per una applicazione particolare da effettuarsi su piccola scala.

Ciò non toglie che molti dei metodi presi in esame siano quelli applicati dall'industria chimica o suscettibili di esserlo.

I procedimenti di preparazione sono quasi sempre descritti con dei dettagli che il chimico provetto troverà eccessivamente minuziosi e forse anche inutili ma poiché questo libro è compilato per coloro che non sono molto abituati alle manipolazioni chimiche, ho ritenuto necessario dare le più ampie informazioni per facilitare l'esecuzione pratica della preparazione. Con il medesimo indirizzo, farò seguire in altro volume la descrizione dei metodi di preparazione relativi ad una serie ancora più numerosa di sostanze organiche.

L'indice alfabetico che chiude il volume permette al Lettore di trovare subito il metodo od i metodi descritti per la preparazione della sostanza cercata.

AVVERTENZE

I - Prima di iniziare la preparazione di un prodotto qualsiasi si legga attentamente il procedimento descritto onde conoscere quali sono le operazioni richieste e predisporre in conseguenza gli apparecchi ed i reattivi occorrenti.

II - Quando nel testo sono indicati più metodi di preparazione si scelga quello che appare più semplice e vantaggioso in base alla disponibilità ed al costo delle materie prime, tenendo presente lo stato di purezza richiesto per la sostanza preparata e la resa. In qualche caso, come pure per sostanze non prese in esame nel libro, potrà venir applicato, con le opportune modificazioni, il metodo descritto per altri prodotti analogamente costituiti od aventi caratteri chimici corrispondenti.

III - Non si incomincerà la preparazione se non dopo essersi ben accertati che l'apparecchio utilizzato è in ordine, che le congiunzioni fra le diverse parti sono ben fatte, che i tappi chiudono bene, ecc. Si impiegheranno sempre recipienti puliti a fondo e quando è necessario evitare l'azione alteratrice della umidità, preventivamente essiccati per riscaldamento.

IV - Al termine della preparazione si peserà il prodotto ottenuto e si paragonerà la resa pratica con quella teorica: il confronto indicherà, salvo eccezioni, se il procedimento è stato ben condotto ed in caso di differenza pronunciata si cercherà in quale fase della operazione si è prodotta la perdita. Le acque madri di cristallizzazione non saranno buttate via prima di avere completamente terminata la preparazione; esse contengono sovente delle quantità apprezzabili del prodotto preparato (di cui si dovrà tener conto nel calcolo della resa) e talora anche dei prodotti secondari il cui ricupero può essere vantaggioso.

V - Volendo preparare con il metodo indicato nel testo una maggior quantità di prodotto si tenga presente che non di rado impiegando dei kg. di reagenti le reazioni possono prendere un altro andamento, il quale influisce sulla resa. Sarà opportuno nella prima applicazione su scala più grande seguire attentamente le singole fasi della operazione, onde apportare al procedimento le correzioni eventuali.

VI - La preparazione dei prodotti chimici richiede speciali cure poiché molti di essi o le materie prime impiegate sono caustici, oppure emettono vapori irritanti, tossici, talora infiammabili ed anche esplosivi. Se per un incidente improvviso si producono degli spruzzi si procederà immediatamente ad un lavaggio neutralizzante adeguato alla natura del prodotto spruzzato.

PRODOTTI CHIMICI MINERALI

1. Idrogeno. - L'idrogeno, che in chimica viene rappresentato con il simbolo H, si trova in commercio allo stato compresso sotto la pressione media di 150 kg. in cilindri di acciaio che ne contengono di solito 75 1. e ne forniscono circa 45 m^3. Quando non è possibile averlo sotto tale forma ed interessi prepararlo in quantità modeste si ricorre ad uno dei seguenti metodi principali:

I. Per elettrolisi di una soluzione acquosa di acido solforico al 10% effettuata in un voltametro tipo Hoffmam o Gaede che permetta di raccogliere separatamente l'idrogeno e l'ossigeno; il primo si libera come è noto al polo negativo, il secondo a quello positivo. Impiegando un voltametro di Bunsen, nel quale l'elettrodo positivo è immerso in uno strato di amalgama di zinco, l'ossigeno resta fissato e si raccoglie soltanto l'idrogeno. È necessario disporre di corrente elettrica continua a circa 4 v. e 1 a. e quindi di una batteria di pile o di un accumulatore.

II. Per azione di un acido sopra un metallo molto elettropositivo in un ordinario apparecchio per lo sviluppo dei gas, quale quello di Kipp oppure l'apparecchio a spostamento di Deville rappresentato nella fig. 1 e facilmente realizzabile con due bottiglie di Mariotte il cui foro sul fondo è chiuso da un tappo di sughero paraffinato attraversato da un tubo di vetro al quale si applica un tubo di gomma lungo almeno 50 cm Nella bottiglia di sinistra, chiusa a sua volta, da un tappo portante un rubinetto di vetro, si pone il metallo (è bene mettere dapprima uno strato di lana di vetro, di perle dello stesso materiale o dei rottami di porcellana, ecc. per uno spessore di qualche cm sopra il foro) mentre nell'altra si introduce l'acido. Sollevando questa bottiglia l'acido penetra nella prima e reagendo con il metallo

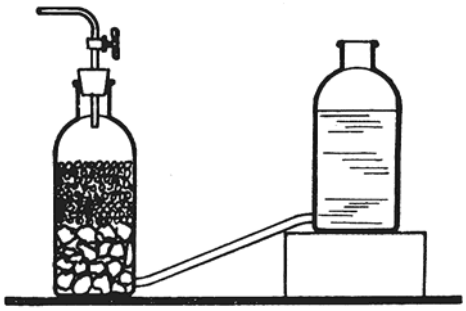


Fig. 1 - Apparecchio Deville per la produzione dell'idrogeno

sviluppa idrogeno; sollevando invece il recipiente di sinistra e chiudendo il

rubinetto da cui effluiva il gas, l'acido va nell'altra bottiglia e cessa lo sviluppo dell'idrogeno.

Si impiegano comunemente acido solforico diluito (1 p. di acido solforico conc. e 4-5 p. di acqua) e ritagli di zinco; praticamente un kg. di questo produce 335 1. di idrogeno con il consumo di circa 2 kg. di acido. Lo zinco chimicamente puro non è intaccato dagli acidi comportandosi come lo zinco amalgamato delle pile, salvo che venga messo a contatto di un filo di platino o di rame oppure che all'acido solforico sia aggiunta una piccola quantità di un sale di questi due metalli; introducendo alcune gocce di soluzione di solfato di rame ad es. lo zinco precipita il rame alla sua superficie per cui si forma una coppia voltaica costantemente rigenerata che permette l'attacco dello zinco. La reazione che si produce è rappresentata dalla seguente equazione chimica:

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow H_2 + ZnSO_4$$

Lo zinco può venir sostituito da alluminio ed anche da ferro. La purezza dell'idrogeno è condizionata da quella dei prodotti impiegati; mentre alcune impurezze rimangono nella soluzione solforica, altre danno origine a prodotti gassosi che inquinano l'idrogeno. Lo si depura facendolo passare in due bocce di lavaggio, di cui la prima contiene una soluzione diluita di permanganato potassico acidificata con acido solforico, l'altra una soluzione dello stesso sale ma addizionata di soda o potassa caustica. Volendo ottenere idrogeno allo stato secco lo si fa passare successivamente attraverso un tubo contenente dei granuli di cloruro di calcio fuso.

All'inizio della reazione l'idrogeno è mescolato con l'aria che riempie l'apparecchio e non va quindi raccolto se non quando si sia svolto un volume di gas eguale a 3-4 volte quello dell'apparecchio. Si tenga presente che la miscela di idrogeno e di aria può esplodere a contatto di una fiamma o di una scintilla elettrica.

III. Decomponendo l'acqua con un metallo alcalino, il quale agisce alla temperatura ordinaria. Poiché esso dà origine ad una reazione assai violenta conviene sostituirlo con la sua amalgama che permette uno sviluppo di idrogeno più moderato, tanto più lento quanto maggiore è il tenore in mercurio. La decomposizione dell'acqua avviene bene anche per azione di alluminio purché questo si trovi in presenza di un po' di cloruro mercurico; lo sviluppo dell'idrogeno è dapprima lento, ma poi diventa regolare e lo si può rendere più celere riscaldando dolcemente.

I,'amalgama di alluminio (vedi n. 267 - II) viene rapidamente decomposta dall'acqua con liberazione di idrogeno e formazione di idrossido di alluminio:

$$2Al + 6\ H_2O \longrightarrow 3\ H_2 + 2\ Al(OH)_3$$

La reazione è accompagnata da grande sviluppo di calore, il quale può provocare l'accensione dell'idrogeno, per cui è opportuno, far agire sull'amalgama una miscela di acqua e alcol.

IV. In commercio si vende con il nome di « idrolite » un prodotto generalmente foggiato in cubetti, costituito da idruro di calcio, il quale svolge idrogeno quando venga trattato con acqua; un kg di questo prodotto fornisce circa un m^3 di gas.

2. Ossigeno. - È facile procurarsi questo gas rivolgendosi alle fabbriche che lo producono per distillazione frazionata dell'aria liquida e lo mettono in commercio in bombole di acciaio sotto la pressione di 125-150 kg., oppure alle farmacie che lo smerciano in piccole bombole ad una pressione di 12 atmosfere (una bombola del peso a pieno di 15 kg. contiene normalmente 300 1. di ossigeno). Volendolo preparare si ricorre ad uno dei metodi seguenti:

I. Decomposizione del clorato potassico. La reazione può farsi avvenire in una storta di vetro ma poiché questo materiale viene corroso è preferibile impiegare una storta in lamiera di ferro o in ghisa ([1]). Vi si introduce una miscela a pesi eguali di clorato potassico e di biossido di manganese e si riscalda fortemente; lo sviluppo di ossigeno si inizia a 200°-205° e se è troppo rapido si modera il riscaldamento. È necessario badare che con la miscela non penetrino nella storta delle sostanze organiche (paglia, trucioli, carta, ecc.) o delle sostanze facilmente ossidabili (carbone, solfuro di antimonio, ecc.), altrimenti possono avvenire delle esplosioni pericolose. Quando cessa lo sviluppo del gas l'operazione è terminata. Da 100 gr di clorato potassico si ottengono circa 27 1. di ossigeno, il quale contenendo dei composti ossigenati del cloro va lavato in una soluzione alcalina di permanganato potassico, poi in acqua e se necessario asciugato per passaggio su cloruro di calcio fuso.

La reazione si rappresenta con l'equazione:

$$2\ KClO_3 \longrightarrow 3\ O_2 + 2\ KCl$$

ma in realtà è assai più complessa poiché il biossido di manganese vi prende parte pur rigenerandosi completamente. Il residuo solido che rimane nel-

[1] Si prestano bene i recipienti adoperati per il trasporto del mercurio sostituendo il loro tappo a vite con un tubo di ferro piegato a gomito che si unisce mediante un giunto avvitato.

la storta è infatti costituito da cloruro di potassio e da biossido di manganese, il quale si ricupera trattando il residuo polverizzato con acqua calda che scioglie il sale potassico.

II. Ossigeno purissimo si ottiene riscaldando fortemente del permanganato di potassio in cristalli non troppo fini, poi filtrando il gas attraverso lana di vetro o di amianto per trattenere le particelle solide trascinate, lavandolo in una soluzione di potassa o soda caustica ed asciugandolo su cloruro di calcio fuso.

III. Decomposizione dei perossidi. Disponendo di acqua ossigenata al 3% si può avere uno sviluppo abbastanza regolare di ossigeno addizionandola di acido solforico (150 gr per 1.) e di biossido di manganese o di permanganato potassico; l'acqua ossigenata a concentrazione maggiore per trattamento in modo analogo libera l'ossigeno troppo rapidamente, tanto da essere anche pericolosa.

IV. È più comodo partire da perossido di sodio che a contatto dell'acqua dà origine ad ossigeno ed idrossido di sodio:

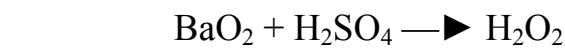
$$2\ Na_2O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow O_2 + 4\ NaOH$$

per cui la soluzione residuaria può essere impiegata come liscivia di soda caustica. Anche in questo caso la reazione è violenta, ma la si modera mescolando il perossido di sodio con della magnesia; l'azione rallentatrice di questa sostanza richiede l'aggiunta di opportuni composti metallici funzionanti da catalizzatori. Con il nome di « ossilite » si trova in commercio, per lo più in piccoli cubi, una miscela formata da vari ossidi perossigenati di potassio e di sodio contenenti delle sostanze inerti e degli agenti catalitici (sali di rame, di nichel, di cobalto, di manganese) che fornisce ossigeno per semplice azione di acqua. La reazione può farsi in un comune apparecchio per lo sviluppo dei gas, ad es. in un Kipp. La marca S dà per ogni kg. 143 1. di ossigeno misurati a 0° ed a 760 mm. di pressione; la marca P.S. ne fornisce 203 1. circa.

V - Per elettrolisi dell'acqua acidulata con acido solforico (vedi idrogeno) si ricupera dell'ossigeno, ma esso contiene delle quantità apprezzabili di ozono e di idrogeno. Il primo si decompone facendo passare il gas in un tubo riscaldato, il secondo si trasforma in vapore acqueo da cui poi si allontana per raffreddamento od essiccando il gas sopra cloruro di calcio fuso, conducendolo su amianto platinato (vedi n. 295- IV) riscaldato a 100°.

3. Perossido di idrogeno. L'acqua ossigenata, soluzione acquosa di perossido di idrogeno, si prepara partendo dal perossido di bario oppure dal perborato di sodio.

I. Il perossido di bario del commercio non è molto puro e reagisce lentamente con gli acidi per dare il perossido di idrogeno:



$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O_2 + BaSO_4$$

Trasformandolo nel suo idrato si eliminano le sostanze estranee e si ottiene un prodotto che reagisce con maggior facilità. A tale scopo 100 gr del perossido commerciale si impastano con acqua fredda in modo da avere una poltiglia fluida, la quale si versa poco a poco, agitando continuamente, in circa un 1. di acido cloridrico doppio normale (presso a poco 100 cm^3 di acido cloridrico concentrato per 1.), tenuto possibilmente a 0° per immersione del recipiente in un bagno di ghiaccio pesto. Se la soluzione del perossido di bario non è limpida, la si lascia in riposo, poi si separa il deposito per decantazione o per filtrazione. Si versa in seguito nella soluzione, mantenuta sempre a 0°, dell'acqua di barile satura (soluzione di idrossido di bario), la quale determina la precipitazione del perossido di bario idrato BaO_2 .8 H_2 O in fini pagliette bianche. Quando per aggiunta di nuova acqua di barite non si constata più alcuna precipitazione, si raccoglie il precipitato, lo si lava più volte con acqua fredda (preferibilmente alla pompa) e subito dopo lo si decompone con un acido. Volendolo conservare bisogna tenerlo umido.

Per la preparazione dell'acqua ossigenata ai adopera di solito acido solforico, poiché esso dà origine a del solfato di bario insolubile, facilmente separabile per filtrazione. Il trattamento si realizza introducendo poco a poco il perossido di bario idrato in acido solforico diluito (1 p. di acido per 5 p. di acqua) mantenendo la temperatura al di sotto di 10° e cessando quando il liquido ha solo più una leggera reazione acida. Per filtrazione del solfato di bario si ha una soluzione di perossido di idrogeno di buona purezza. Volendola concentrare la si riscalda a bagnomaria in una capsula di porcellana verniciata sino a che incomincia a decomporsi; la decomposizione è indicata dall'apparire di una viva effervescènza dovuta allo sviluppo di ossigeno.

II. Impiegando perossido di sodio si procede nel modo seguente: in un grosso bicchiere raffreddato esternamente con ghiaccio pesto si pongono 500 cm^3 di acido solforico al 25% e vi si introducono, agitando continuamente, a piccole porzioni 100 gr di perossido di sodio avendo cura di mantenere la temperatura non oltre i 15° ed una leggera acidità finale nella soluzione. Si lascia poi in riposo per qualche ora sempre raffreddando, poi si separa il liquido dai cristalli di solfato di sodio che si sono formati. L'acqua ossigenata così ottenuta contiene circa il 10% di perossido di idrogeno. Può venir concentrata ulteriormente per distillazione nel vuoto a 60°-65°.

III. Il perborato di sodio si presta alla preparazione di piccole quantità di acqua ossigenata decomponendo a freddo la sua soluzione acquosa con un acido debole quale il tartarico od il citrico impiegato in leggero eccesso in modo che la soluzione finale possegga una debole reazione acida. Impiegando ad es. 20 gr di perborato sodico, 7 gr di acido tartarico e 100 cm^3 di acqua si ottiene dopo riposo ad una temperatura inferiore a 10°; e decantazione, una soluzione di perossido di idrogeno il cui titolo oscilla sui 10 volumi.

4. Acido fluoridrico. - I. Poiché l'acido fluoridrico intacca il vetro, le ceramiche e la maggior parte dei metalli, per la sua preparazione si impiega una storta di piombo o di ferro piombato che si collega mediante un corto tubo di gomma ad un recipiente contenente dell'acqua e raffreddato per immersione in acqua. Si introducono nella storta 1 p. di fluoruro di calcio polverizzato e 3 p. di acido solforico concentrato e si riscalda dolcemente; l'acido fluoridrico sviluppatosi secondo la reazione:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ HF + CaSO_4$$

passa in soluzione nell'acqua.

Se lo si vuole ottenere allo stato di concentrazione elevata si unisce la storta ad un tubo ad U in piombo tenuto immerso in una miscela di ghiaccio pesto e sale da cucina (fig. 2): i vapori di acido fluoridrico si condensano nella parte ripiegata del tubo.

L'acido cosi ottenuto si travasa in bottigliette di piombo, di cera o di paraffina indurita.

II. Poiché il fluoruro di calcio naturale contiene della silice si forma nel trattamento del fluoruro di silicio che sciogliendosi nell'acqua genera acido fluosilicico e silice gelatinosa rendendo impuro l'acido fluoridrico. Per avere questo in migliori condizioni di purezza, prima di condensarlo si fanno passare i suoi vapori in un tubo contenente del fluoruro di sodio riscaldato a 300°-350°; il fluoruro di silicio viene fissato dal fluoruro di sodio allo stato di fluosilicato sodico, mentre l'acido fluoridrico rimane inalterato.

5. Cloro. Si trova in commercio allo stato liquido in bombole di varia capacità; un kg. di cloro liquido fornisce 315 l. del gas a 0° e 760 mm di pressione.

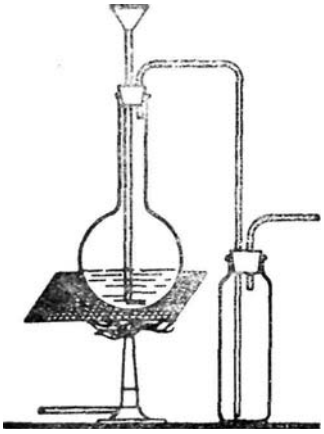


Fig. 2. - Apparecchio per la preparazione del cloro

Volendolo preparare in quantità modeste si procede per via chimica facendo agire acido cloridrico su cloruro di calce, oppure sopra biossido di manganese o meglio su permanganato potassico. L'apparecchio adoperato è di solito un pallone di vetro di capacità adeguata al quale si adatta un tappo di sughero ([1]) portante due fori: in uno passa un tubo di sicurezza piegato ad S od anche un tubo diritto terminante con un imbutino, che deve giungere sin quasi al fondo del pallone; nell'altro un tubo piegato a gomito per l'uscita del gas, il quale si unisce ad una boccia di lavaggio contenente dell'acqua e successivamente ad un'altra boccia di lavaggio contenente acido solforico concentrato se si vuole avere il gas allo stato secco. Il cloro gassoso si raccoglie per spostamento di aria conducendolo nel recipiente con un tubo di vetro terminante al suo fondo. Poiché il cloro è dotato di proprietà tossiche conviene collocare l'apparecchio sotto una buona cappa di aspirazione.

I. Il cloruro di calce, prodotto complesso al quale si dà la formula $CaCl_2O$ (vedi n. 168), viene decomposto dall'acido cloridrico alla temperatura ordinaria; la reazione è rappresentata con l'equazione:

$$CaCl_2O + 2\ HCl \longrightarrow Cl_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Si pongono nel pallone ad es. 200 gr di cloruro di calce ad alto titolo clorometrico e si fanno colare lentamente attraverso il tubo ad S circa 250 cm^3 di acido cloridrico della densità 1,125, cioè dell'acido concentrato addizionato di 1/3 del suo volume di acqua. Il cloro si sviluppa immediatamente. Volendo ottenere una corrente gassosa più regolare conviene agglomerare

[1] Il cloro, intaccando facilmente le sostanze organiche, corrode in breve i tappi di sughero ed i tubi di gomma impiegati per i raccordi, per cui vanno rinnovati di frequente. Si rallenti l'attacco dei tappi abbrustolendoli alla fiamma in modo da rivestirli di uno straterello di carbone inattaccabile dal cloro, oppure paraffinandoli per immersione in paraffina fusa.

il cloruro di calce commerciale mescolato con gesso cotto per compressione in una pressa di legno o di ferro piombato.

Dalla quantità indicata di cloruro di calce si ottengono, a seconda del suo titolo, da 20 a 25 1. di cloro gassoso a 0° e 760 mm.

II. Il biossido di manganese reagisce a caldo con l'acido cloridrico:

$$MnO_2 + 4\ HCl \longrightarrow CI_2 + MnCl_2 + 2\ H_2O$$

Come indica l'equazione si svolge allo stato di gas solo la metà del cloro contenuto nell'acido cloridrico impiegato, poiché il rimanente rimane combinato allo stato di cloruro manganoso; in pratica occorre far intervenire una quantità di acido cloridrico superiore alla teorica. Impiegando il biossido di manganese naturale (pirolusite macinata) che contiene dei carbonati il cloro è inquinato da anidride carbonica; per evitare la presenza di questa impurità si fa bollire dapprima il minerale con acido nitrico diluito e poi lo si lava con acqua.

Si introducono nel pallone ad es. 60 gr di biossido di manganese preferibilmente allo stato di granuli, si versano attraverso al tubo di sicurezza 100 gr di acido cloridrico della densità di 1,14 circa e si riscalda, prima dolcemente poi più forte, in modo da mantenere regolare lo sviluppo del gas. Di tanto in tanto si aggiungono, sempre attraverso al tubo di sicurezza, delle nuove quantità di acido cloridrico più concentrato, ma la reazione si arresta prima che tutto il biossido di manganese abbia reagito.

Il cloro contenuto nell'acido cloridrico viene meglio utilizzato (in teoria tutto) quando si fa reagire sul biossido di manganese una miscela di acido cloridrico e di acido solforico: per 1 p. di pirolusite 2 p. di acido cloridrico della densità 1,14 ed 1 p. di acido solforico concentrato diluito con egual peso di acqua. Oppure quando si riscalda un miscuglio formato da:

biossido di manganese	5	p.
cloruro di sodio	11	
acido solforico	14	

L'acido solforico deve essere diluito con egual volume di acqua. Si ottiene circa il 95% del cloro contenuto nell'acido cloridrico impiegato.

III. Uno sviluppo regolare di cloro puro si ottiene con il metodo di Grebe facendo agire acido cloridrico concentrato su permanganato potassico; da 10 gr di questo prodotto e 65 cm^3 di acido cloridrico concentrato si ottengono 11 gr circa di cloro. Si pone il composto del manganese nel pallone e si fa scendere l'acido attraverso il tubo di sicurezza riscaldando dolcemente.

IV. Quando si desidera ottenere della «acqua di cloro», cioè una soluzione acquosa di gas cloro, si conduce questo in una o più bocce contenenti per 3/4 dell'acqua fredda; la soluzione satura è poi travasata in bottiglie tenute piene in un luogo fresco ed al riparo dalla luce. L'acqua di cloro si altera però facilmente. Se i recipienti contenenti l'acqua destinata ad assorbire il cloro vengono raffreddati esternamente con ghiaccio in modo da mantenere la temperatura a 5-6°, si separa una poltiglia cristallina di « idrato di cloro » corrispondente alla formula $Cl_2.8H_2O$, che si può raccogliere filtrando rapidamente su tela di amianto.

L'idrato di cloro si presta per dimostrare la possibilità di liquefare il cloro per raffreddamento e debole pressione ripetendo la classica esperienza di Faraday. A tale uopo si introducono alcuni cristalli dell'idrato, ben asciutti, in un tubo di vetro a pareti robuste, del diametro di 10-12 mm., lungo 40-45 cm , piegato ad angolo retto nella parte centrale e chiuso ad una estremità; dopo aver introdotto l'idrato di cloro lo si chiude per fusione alla fiamma.

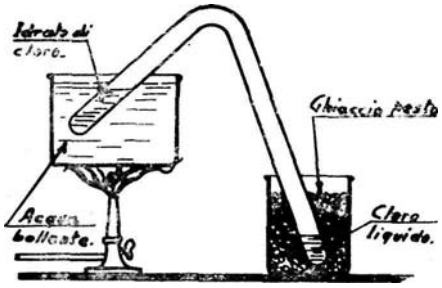


Fig. 3. - Apparecchio per la preparazione del cloro liquido dall'idrato di cloro.

Immergendo la parte contenente l'idrato di cloro in un bagno di acqua bollente, mentre l'altra si tiene circondata da ghiaccio pesto, il cloro gassoso che si libera dall'idrato passa allo stato liquido nella parte raffreddata. Riportando questa alla temperatura ordinaria il cloro torna a passare allo stato gassoso e rigenera l'idrato di cloro, per cui l'esperienza può essere ripetuta infinite volte.

6. Acido cloridrico. - L'acido cloridrico (soluzione acquosa di cloruro di idrogeno) si trova facilmente in commercio ed è quindi inutile descrivere la sua preparazione che si realizza per sintesi diretta, per riscaldamento del cloruro di sodio o di magnesio con acido solforico concentrato o per ricupero di quello ottenuto come sottoprodotto in alcune sintesi organiche. Tuttavia può aversi bisogno di cloruro di idrogeno secco ed in tal caso si procede nel modo seguente: in un pallone avente la capacità minima di 1,5 l si pongono 300 gr di cloruro di sodio ed una miscela fredda di 300 cm^3 di acido solforico concentrato e 90 cm^3 di acqua; si chiude il recipiente con un tappo

di sughero biforato portante un tubo di sicurezza ad S contenente un po' di mercurio ed un tubo piegato a gomito per lo svolgimento del gas. Questo tubo è collegato a sua volta con due bocce lavatrici susseguenti che contengono dell'acido solforico concentrato. Riscaldando il pallone con moderazione si produce una corrente regolare di cloruro di idrogeno, il quale si essicca gorgogliando nell'acido solforico.

7. Acido ipocloroso. - Si può ottenerlo allo stato di soluzione acquosa trattando a freddo una soluzione limpida di cloruro di calce (vedi n. 168) con anidride carbonica fatta gorgogliare lentamente:

$$Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HClO + CaCO_3$$

Quando l'anidride carbonica non dà più origine al carbonato di calcio insolubile e prima che essa cominci a riportarlo in soluzione allo stato di bicarbonato di calcio, si filtra. La soluzione di acido ipocloroso così ottenuta si conserva per alcuni giorni se tenuta in recipiente chiuso a bassa temperatura ed al buio.

Il procedimento è comodo quando si vuole ottenere acido ipocloroso allo stato nascente perché reagisca come ossidante o come clorurante su una data sostanza introdotta nella stessa soluzione del cloruro di calce.

8. Biossido di cloro. - Questo composto ClO_2, chiamato impropriamente perossido di cloro, è nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione un gas gialloverdastro che si condensa a freddo in un liquido oleoso rossastro in cui esso è polimerizzato nel dimero Cl_3O_4 o ipocloride. Ha un energico potere ossidante tanto che in presenza di sostanze combustibili, anche in tracce, può esplodere con grande violenza. Per questo motivo la sua preparazione richiede particolari cautele. Il procedimento che presenta minori pericoli consiste nel riscaldare a 60° su bagnomaria una miscela di 20 gr di clorato potassico e 90 gr di acido ossalico cristallizzato:

$$2\,KClO_3 + H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,ClO_2 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

L'operazione si effettua in una storta di vetro collegata ad un tubo ad U immerso in una miscela di ghiaccio e sale; il collegamento si raggiunge con un po' di gesso, escludendo i tappi di sughero o di gomma. Il biossido di cloro si condensa nel tubo ad U separandosi dall'anidride carbonica.

9. Acido clorico. - I. Una soluzione acquosa concentrata di acido clorico $HClO_3$ si prepara sciogliendo 80 gr di clorato di bario (vedi n. 190) in 170

cm^3 di acqua ed aggiungendo a piccole frazioni 34,3 gr di acido solforico a 66° Bé. mantenendo bassa la temperatura per evitare la formazione di acido perclorico; è bene tenere il recipiente in ghiaccio-pesto. Dopo filtrazione del solfato di bario si ha una soluzione della densità 1,11 contenente solo tracce di acido solforico, la quale può essere evaporata nel vuoto sino a raggiungere la densità di 1,28; contiene allora il 40% di acido clorico.

II. Si può ottenerlo anche mescolando una soluzione di 27 gr di clorato sodico in 54 cm^3 di acqua con una di 38 gr di acido tartarico nello stesso volume di acqua; si aggiunge poi un doppio volume di alcol assoluto e si lascia in riposo per 24 ore in un luogo fresco, filtrando in seguito il tartrato acido di sodio che si è separato.

10. Acido perclorico. - Una soluzione acquosa di questo acido $HClO_4$ si ottiene sciogliendo 10 gr di perclorato potassico in 70 cm^3 di acqua e aggiungendo 50 cm^3 di acido fluosilicico della densità 1,25; si lascia in riposo per 24 ore, poi si separa per filtrazione il fluosilicato potassico formatosi e si distilla il filtrato a bagnomaria ad una pressione di 50-70 mm.

11. Bromo. - I. Lo si ottiene in laboratorio inviando una corrente di cloro in una soluzione di bromuro di sodio:

$$2\ NaBr + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2\ NaCl$$

Occorre evitare un eccesso di cloro ed è più conveniente aggiungere alla soluzione di bromuro di sodio acidificata con acido solforico la quantità strettamente necessaria di clorato potassico (per 100 gr di bromuro sodico 19 gr di clorato potassico) affinché avvenga la reazione:

$$6\ NaBr + 3\ H_2SO_4 + KClO_3 \longrightarrow 3\ Br_2 + 3\ Na_2SO_4 + KCl + 3H_2O$$

Riscaldando il bromo messo in libertà distilla; lo si raccoglie in un recipiente raffreddato.

II. Il bromo ottenuto con i procedimenti accennati ed anche il bromo commerciale contiene del cloro allo stato di cloruro di bromo; per purificarlo lo si sbatte energicamente in una boccia a rubinetto con la metà del suo volume di una soluzione tiepida di bromuro sodico al 10% e dopo averlo separato dal liquido acquoso lo si torna a distillare.

III. L' « acqua di bromo », soluzione satura di bromo in acqua, si ottiene agitando 3,5 gr di bromo in 100 cm^3 di acqua alla temperatura ordinaria, senza separare l'eccesso di bromo indisciolto. Va tenuta al riparo dalla luce. Una soluzione più concentrata si ottiene agitando il bromo con una solu-

zione di bromuro di potassio o di sodio.

12. Acido bromidrico. - I. L'acido bromidrico gassoso HBr (bromuro di idrogeno) si prepara prendendo un pallone chiuso mediante un tappo di sughero a 2 fori: in uno passa l'estremità del tubo di una piccola boccia a rubinetto contenente circa 135 gr di bromo, nell'altro un tubo piegato a gomito che si collega ad un tubo ad U contenente da una parte del bromuro ferrico e dall'altra dell'antracene cristallizzato. Si unisce il tubo ad U con un altro tubo terminante nel recipiente destinato a raccogliere il gas, ad es. una campanella piena di mercurio capovolta in un bagno dello stesso metallo. Immergendo il pallone in acqua fredda vi si introducono 100 gr di benzene secco ed alcuni grammi di bromuro ferroso anidro (oppure di limatura di ferro o di alluminio) e si lascia cadere goccia a goccia il bromo, il quale reagendo con il benzene dà origine a monobromobenzene con sviluppo di acido bromidico:

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow HBr + C_6H_5Br$$

Quando circa la metà del bromo è stata introdotta non è più necessario raffreddare il pallone. I vapori di bromo e di benzene trascinati dal gas vengono fissati nel tubo ad U; il bromuro di idrogeno si raccoglie nella campanella allo stato di gas incoloro.

II. Una soluzione acquosa diluita di acido bromidrico si ottiene ponendo del bromo in un pallone, ricoprendolo di acqua in quantità pari a circa 10 volte il suo peso e facendo arrivare dell'acido solfidrico (vedi n. 18) mediante un tubo adduttore che giunge sino al fondo del recipiente. Poco a poco il bromo passa allo stato di acido bromidrico:

$$Br_2 + H_2S \longrightarrow 2\ HBr + S$$

Quando tutto ha reagito e la soluzione acquosa è incolore, si allontana 1' eccesso di idrogeno solforato trattenuto e si filtra per separare lo zolfo depositato.

13. Iodio. - I. Interessano i procedimenti che permettono di ricuperare lo iodio dai residui delle analisi iodiometriche, i quali contengono questo metalloide di rado allo stato libero, più sovente sotto la forma di acido iodidrico, di ioduro e di iodato alcalino. I liquidi residuari, raccolti in un boccione man mano che si producono, vengono travasati in una capsula di porcellana e addizionati di un po' di bisolfito sodico onde ridurre gli iodati in ioduri e far passare anche in questo stato lo iodio libero. Si aggiunge in seguito un leggero eccesso di soluzione di solfato di rame, il quale dà origine a ioduro

rameoso bianco insolubile con liberazione di iodio se non sussiste ancora del bisolfito sodico. Qualora il precipitato si presenti giallognolo si aggiunge ancora la quantità necessaria di bisolfito. Dopo riposo per 12-24 ore si raccoglie su un filtro lo ioduro rameoso, lo si lava ripetutamente con acqua, poi lo si spappola in poca acqua e lo si tratta con un leggero eccesso di acido cloridrico e di nitrito sodico oppure di acido solforico e di bicromato potassico. Lo iodio che si separa formando una specie di fango nerastro tendente ad aderire alle pareti del recipiente, viene raccolto per filtrazione o meglio per distillazione in corrente di vapore. Il prodotto così ottenuto si purifica per sublimazione.

II. Volendo prepararlo partendo dallo ioduro potassico commerciale si sciolgono 100 gr di questo in 200 cm^3 di acqua, si aggiungono poco a poco 100 gr di acido solforico concentrato e poi 28 gr di bicromato potassico polverizzato; si agita energicamente, poi si raccoglie lo iodio, lo si lava e lo si asciuga all'aria.

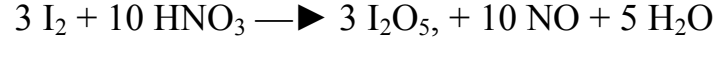
14. Acido iodidrico. - Si ottiene una soluzione acquosa di acido iodidrico HI della densità di 1,7 che ne contiene il 52% introducendo in un pallone 100 cm^3 di acqua e circa 1 gr di iodio in polvere fina e facendo passare nella sospensione una lenta corrente di idrogeno solforato, il quale trasforma lo iodio in acido iodidrico con liberazione di zolfo:

$$I_2 + H_2S \longrightarrow 2\,HI + S$$

Quando tutto lo iodio ha reagito se ne introduce una nuova quantità continuando a far gorgogliare l'acido solfidrico e tale operazione si ripete sino a che sono stati consumati 10 gr di iodio. A questo punto si aggiungono altri 20 gr di iodio polverizzato, il quale si scioglie nella soluzione di acido iodidrico. Nella soluzione bruna risultante si torna a far passare l'idrogeno solforato sino a che il liquido non presenta più che la tipica colorazione dello zolfo precipitato. Si sostituisce allora la corrente di acido solfidrico con una di anidride carbonica allo scopo di eliminare l'idrogeno solforato disciolto, poi si separa lo zolfo per filtrazione. La soluzione di acido iodidrico si conserva in recipienti chiusi al riparo della luce.

15. Anidride iodica. - La preparazione dell'anidride iodica I_2O_5 si compie in una storta tubolata il cui collo penetra in un palloncino mantenuto immerso in acqua fredda; nella tubulatura laterale si fa passare un tubo che penetra sino al fondo della storta, fissandolo con un po' di amianto e silicato di sodio. Si introducono nella storta 30 gr di iodio polverizzato e 120 cm^3 di acido nitrico puro della densità 1,52 (99,8%); si agita e poi si riscal-

da dolcemente inviando nel contempo una forte corrente di aria attraverso il tubo allo scopo di allontanare rapidamente i vapori nitrosi che si producono altrimenti essi riducono l'anidride iodica:



$$3\ I_2 + 10\ HNO_3 \longrightarrow 3\ I_2O_5, + 10\ NO + 5\ H_2O$$

Di tanto in tanto si arresta il riscaldamento e si rimette nella storta il liquido distillato nel palloncino. Quando tutto lo iodio ha reagito si elimina l'eccesso di acido nitrico, si lascia raffreddare e si riprende il residuo bianco con un po' di acqua; la soluzione si evapora in seguito sino a siccità. L'anidride iodica rimane come polvere cristallina che si riscalda per un po' di tempo sopra i 170° onde trasformare le piccole quantità di acido iodico presenti.

16. Tricloruro di iodio. - Il tricloruro di iodio ICl_3, si prepara per sintesi diretta. Si prende una campana di vetro munita di una tubatura laterale e di una superiore e dopo averla collocata sopra un piatto di porcellana si innesta nella tubatura laterale il collo di una piccola storta chiudendo quella superiore con un tappo a due fori; in uno si fa passare un tubo unito ad mi apparecchio produttore di cloro gassoso, nell'altro un piccolo tubo che permette l'uscita del cloro eccedente. Tutto l'apparecchio deve essere ben asciutto. Introdotti nello storta 20 gr di iodio si incomincia a riempire la campana di cloro ben disidratato, poi si riscalda la storta onde volatilizzare lo iodio; i vapori di questo penetrando nella campana reagiscono immediatamente con il cloro dando origine al tricloruro di iodio, il quale si raccoglie sul piatto e sulle pareti fredde della campana allo stato di croste e di cristalli gialli. Si regola opportunamente il riscaldamento della storta e l'afflusso del cloro in modo da mantenere questo in costante eccesso nella campana. Quando tutto lo iodio ha reagito si stacca il tricloruro e lo si conserva in un flaconcino chiuso di vetro giallo; quello che aderisce troppo tenacemente al piatto od al vetro della campana lo si scioglie in un po' di acqua ottenendo così una soluzione di tricloruro di iodio.

17. Zolfo. - Come è noto lo zolfo si presenta in parecchie modificazioni allotropiche, di cui le principali sono: lo zolfo ottaedrico, lo zolfo prismatico, lo zolfo amorfo plastico e precipitato e lo zolfo colloidale.

I. Si ottiene lo zolfo cristallizzato in ottaedri (zolfo ordinario) per evaporazione di una soluzione di zolfo nel solfuro di carbonio. In un pallone della capacità di 500 cm^3 circa si pongono 250 cm^3 di solfuro di carbonio e 120 gr di zolfo in cannoli polverizzato (i « fiori di zolfo » che si raccolgono nel rapido raffreddamento dei vapori di zolfo, non sono completamente solubili

nel detto solvente); dopo aver chiuso il pallone si lascia che lo zolfo si sciolga agitando di tanto in tanto senza riscaldare. La soluzione, eventualmente separata per decantazione dal residuo indisciolto, si travasa in una capsula od in un bicchiere; se il liquido intorbida subito in conseguenza della separazione di un po' di zolfo si aggiunge ancora del solfuro di carbonio sino a renderlo limpido. Si ricopre il recipiente con un foglio di carta da filtro per rallentare l'evaporazione del solvente e si abbandona il tutto in un luogo fresco, lontano da qualsiasi fiamma. In breve cominciano a separarsi dei piccoli cristalli ottaedrici che crescono poco a poco di volume, tanto più se si mantiene in assoluto riposo il liquido e si evitano variazioni di temperatura. Quando la cristallizzazione è terminata si tolgono i cristalli dal recipiente e si lasciano asciugare all'aria.

II. Lo zolfo prismatico o monoclino si ottiene facendo fondere dello zolfo ordinario in un crogiolo di terracotta, che poi si lascia raffreddare quando lo zolfo è tutto liquido. Appena cominciano a formarsi sulla massa fusa dei piccoli aghi gialli che aumentano di numero sino a formare una crosta solida si fora questa in 2 punti mediante un bastoncino di ferro riscaldato (non rovente) ed inclinando il crogiolo verso uno di essi si scola lo zolfo tuttora liquido. Si toglie in seguito la crosta con un coltello; la parete interna del crogiolo appare ricoperta di bei cristalli aghiformi, che si possono conservare mantenendoli a 95°. Alla temperatura ordinaria si trasformano in zolfo ottaedrico.

III. - Lo zolfo amorfo, chiamato anche « magistero di zolfo » si ottiene decomponendo con un acido diluito la soluzione di un polisolfuro alcalino. Si riscaldano ad es. sino a soluzione completa 120 gr di solfuro sodico cristallizzato, 64 gr di fiori di zolfo e 100 cm^3 di acqua; si diluisce la soluzione del polisolfuro di sodio così ottenuta portandone il volume a circa 4 1. e si aggiungono lentamente 115 gr di acido cloridrico concentrato diluiti ad 1 1. con acqua. Si agita continuamente arrestando l'addizione dell'acido cloridrico quando il liquido lattiginoso ha preso una reazione acida non eccessiva. Si raccoglie allora lo zolfo precipitato, lo si lava con acqua sino a che l'acqua di lavaggio non intorbida più per addizione di alcune gocce di nitrato di argento e lo si lascia asciugare all'aria.

IV. Lo zolfo plastico si ottiene facendo fondere dello zolfo ordinario, portandolo ad una temperatura compresa fra 300° e 400° alla quale è ben fluido e colandolo in piccolo getto in un vaso contenente molta acqua fredda; a contatto di questa si rapprende in una massa molle, bruno giallastra, elastica quasi come il caucciù, che si trasforma poco a poco in zolfo ordinario indurendo.

V. Ecco un metodo per la preparazione dello zolfo colloidale. Si sciolgono 50 gr di tiosolfato sodico in 30 cm^3 di acqua e si fa cadere la soluzio-

ne goccia a goccia agitando in 70 gr di acido solforico concentrato posto in un bicchiere raffreddato con ghiaccio. Si aggiungono in seguito da 30 a 50 cm^3 di acqua e si riscalda per 10-15 minuti su bagnomaria per scacciare l'anidride solforosa formatasi, avendo cura di non sorpassare 80°. Si ottiene così una sospensione di zolfo colloidale ricca di solfato di sodio, il quale si allontana per dialisi (vedi n. 355-III): non conviene eliminarlo completamente poiché in piccola dose facilita la stabilità della sospensione colloidale.

VI.Si può ancora ottenere lo zolfo colloidale inviando una corrente di idrogeno solforato in una soluzione acquosa fredda di anidride solforosa; ogni bolla di gas dà origine a dei fiocchi di zolfo che si depositano:

$$2\ H_2S + SO_2 \longrightarrow 3\ S + 2\ H_2O$$

Separati per filtrazione essi dànno con acqua una idrosola contenente un po' di acido solforico, che si allontana sottoponendo la soluzione colloidale alla dialisi.

18. Idrogeno solforato. - 1. L'idrogeno solforato od acido solfidrico si prepara decomponendo il solfuro ferroso (vedi n. 361) con acido cloridrico diluito con 2-3 volumi di acqua o con acido solforico a 66° Bé. diluito con 6-8 volumi di acqua; il primo ha l'inconveniente di venir trasportato in parte dall'idrogeno solforato, il secondo di dare origine a solfato ferroso poco solubile, il quale cristallizza facilmente, tanto più nella stagione fredda, depositandosi, sui pezzi di solfuro di ferro ed impedendo il loro attacco. Il trattamento si fa in un Kipp o nell'apparecchio di Deville (vedi n. 1); il gas che si svolge si lava in acqua e volendolo avere allo stato anidro lo si fa passare successivamente in una colonna di Fresenius contenente del cloruro di calcio fuso. I liquidi residuali dell'attacco del solfuro ferroso sono utilizzabili per la preparazione del cloruro (vedi n. 357) o del solfato di ferro (vedi n. 362).

II. Produzioni limitate di idrogeno solforato si ottengono riscaldando una miscela di paraffina e di zolfo, associata con una sostanza inerte, ad es. farina fossile, amianto, ecc. Si uniscono ad es. per fusione 100 p. di paraffina con 200 p. di zolfo macinato e 100 p. di farina fossile. Introducendo un po' del prodotto in un palloncino collegato ad un tubo di sviluppo comprendente una piccola bolla o un tubo ad U in cui lo zolfo eventualmente sublimato si condensa, si ottiene per riscaldamento a fuoco diretto uno sviluppo regolare di idrogeno solforato in buone condizioni di purezza.

III. Idrogeno solforato si ottiene anche come sottoprodotto nella preparazione del cloruro di bario dal solfuro di questo metallo (vedi n. 189).

19. Cloruro di zolfo. - Questo composto della formula S_2Cl_2 è un liquido giallo rossastro d'odore sgradevole che fuma abbondantemente all'aria ed irrita le mucose; è necessario quindi non respirare i suoi vapori e proteggere gli occhi. Lo si prepara per sintesi diretta. Si prende una storta tubulata in vetro duro e dopo averla collocata sopra un bagno di sabbia si fa penetrare l'estremità nel collo di un palloncino da distillare assicurandola con un pezzo di tubo di gomma posto all'esterno. L'estremità della storta deve sorpassare la tubulatura laterale del palloncino, la quale si unisce ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica. Nella tubulatura della storta si adatta un tappo attraversato da un tubo di vetro che giunge sin quasi a fondo e si collega con una bombola di cloro liquido oppure con un apparecchio che fornisce cloro gassoso secco (vedi n. 5).

Preparato in questo modo l'apparecchio, si introducono nella storta 15-20 gr di fiori di zolfo e si riscalda sino a che la zolfo è ben liquido e la sua temperatura è prossima al punto di ebollizione (446°). A questo punto si fa arrivare una rapida corrente di cloro; il cloruro di zolfo che si forma si condensa nel palloncino. Quando tutto lo zolfo ha reagito si interrompe il passaggio del cloro, si lascia raffreddare e si rettifica il cloruro di zolfo sottoponendolo alla distillazione. Il prodotto puro bolle a 138°.

20. Anidride solforosa. - I. Per ottenere in laboratorio questo composto dello zolfo, che in commercio si trova allo stato liquido in bombole di acciaio od anche in tubi di vetro robusto da gr 100, il metodo più in uso utilizza l'azione dell'acido solforico concentrato e caldo su alcuni elementi: rame, mercurio, carbonio, ecc.; con i due primi si ottiene anidride solforosa pura, con il carbonio (carbone di legna) si determina la formazione contemporanea di anidride carbonica. La reazione chimica nel caso del rame è la seguente:

$$Cu + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + CuSO_4 + 2\ H_2O$$

Adoperando il carbone è espressa dalla equazione:

$$C + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ SO_2 + CO_2 + 2\ H_2O$$

dalle quali si deduce che mentre con il rame ed egualmente con il mercurio solo la metà dell'acido solforico impiegato viene ridotta in anidride solforosa, con il carbone tutto l'acido solforico è utilizzato. L'operazione si compie in uno dei soliti apparecchi per lo sviluppo dei gas a caldo, costituito ad es. da un pallone di capacità adatta chiuso da un tappo a due fori, in uno dei

quali passa un tubo di sicurezza ad S che giunge sin quasi al fondo del pallone stesso: nell'altro un tubo adduttore del gas, che si collega mediante un pezzo di tubo di gomma ad una boccia di lavaggio. Impiegando i due metalli citati in questa si pone dell'acqua onde trattenere le goccioline di acido solforico trascinate dalla corrente gassosa, se invece si adopera carbone si sostituisce l'acqua con una soluzione di potassa o di soda caustica, la quale fissa tanto l'acido solforico quanto l'anidride carbonica. Volendo avere l'anidride solforosa allo stato secco si fa seguire alla boccia di lavaggio una colonna di Fresenius riempita di cloruro di calcio fuso.

Si introducono ad es. nel pallone 20 gr di tornitura di rame e 60 gr (33 cm^3) di acido solforico a 66° Bé, poi si riscalda gradatamente in modo da rendere regolare l'attacco del metallo; lo sviluppo dell'anidride solforosa continua sino a che tutto il rame si è trasformato in solfato. Il mercurio reagisce meno rapidamente; lo si impiega nella quantità doppia di quella indicata per il rame. Con il carbone di legna si prendono 20 gr di questo e 120 gr di acido solforico concentrato; il carbone deve essere ridotto in pezzetti della grossezza di un pisello.

II. Si può utilizzare anche la decomposizione del bisolfito, del solfito o del tiosolfato di sodio con un acido, preferibilmente non volatile, come l'acido solforico diluito, nella quale si libera anidride solforosa; nel caso del tiosolfato anche zolfo precipitato. La reazione, che avviene a freddo, può compiersi nell'apparecchio di Kipp impiegando del bisolfito sodico solido mescolato con gesso e foggiato sotto pressione in cubetti. Il metodo è applicalo specialmente quando l'anidride solforosa deve agire allo stato nascente e quindi con la maggior attività riducente e decolorante sopra una data sostanza.

III. Anidride solforosa allo stato di soluzione acquosa (acido solforoso) si ottiene facendola gorgogliare sino a saturazione in acqua fredda, fatta bollire di recente affinché contenga la minor quantità possibile di aria disciolta; l'ossigeno atmosferico trasforma infatti facilmente l'acido solforoso in acido solforico. La soluzione va conservata in recipienti chiusi.

21. Anidride solforica. - Questo composto, che si presenta in cristalli aghiformi bianchi setacei da maneggiarsi con prudenza e da conservarsi in recipienti ben chiusi poiché a contatto dell'aria produce densi fumi bianchi e si trasforma parzialmente in acido solforico, si può ottenere in quantità modeste sottoponendo alla distillazione l'acido solforico fumante od oleum.

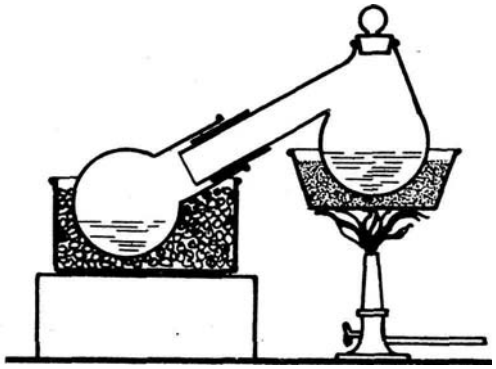


Fig. 4 - Apparecchio per la preparazione dell'anidride solforica.

Vengono indicate con tali denominazioni delle soluzioni di anidride solforica in acido solforico monoidrato, a titolo variabile; l'oleum più comune contiene il 30% di anidride solforica.

Si prende ad es. una storta di vetro portante una tubulatura chiusa con tappo a smeriglio ed il cui collo si fa penetrare in un recipiente collettore, quale può essere un palloncino, assicurandolo mediante un cartone di amianto. La storta si colloca su un bagno di sabbia, il palloncino si immerge in ghiaccio pesto. Introdotta nella storta una certa quantità di oleum, si riscalda molto lentamente; ad un certo punto l'anidride solforica comincia a distillare raccogliendosi nel recipiente raffreddato ove cristallizza. Poiché il cartone di amianto non chiude e non deve chiudere ermeticamente, dalla connettitura escono dei fumi irritanti; la preparazione va quindi fatta sotto la cappa.

22. Cloridrina solforica. - La cloridrina solforica od acido clorosolfonico $SO_2.Cl.OH$, che si può considerare come provenire dall'acido solforico per sostituzione di un gruppo ossidrilico con un atomo di cloro, si prepara facendo combinare l'acido cloridrico gassoso secco con anidride solforosa oppure per azione del penta cloruro di fosforo (vedi n. 42) su acido solforico monoidrato, il quale a sua volta si ottiene addizionando l'acido solforico a 66° Bé. di un po' di oleum affinché 1'anidride solforica di questo fissi l'acqua presente (circa 4%).

Si prendono ad es. 45 cm^3 di acido solforico a 66° Bé., vi si aggiungono 5 cm^3 di acido solforico fumante e si introduce la miscela in un pallone da 500 cm^3, la si addiziona poi di 125 gr di pentacloruro di fosforo versati molto lentamente.

L'operazione va fatta sotto una buona cappa di tiraggio poiché nella reazione si ha uno sviluppo copioso di acido cloridrico ed anche la cloridrina solforica fuma fortemente all'aria:

$$H_2SO_4 + PCl_5 \longrightarrow SO_2.Cl.OH + POCl_2 + HCl$$

Quando cessa lo sviluppo di acido cloridrico si travasa il contenuto in un pallone da distillare (il termometro non va fissato con un tappo di sughero che verrebbe tosto corroso ma con cartone di amianto) e si riscalda raccogliendo il distillato in un recipiente immerso in un bagno di acqua fredda. La frazione che distilla fra 145° e 160° contiene l'acido clorosolfonico e piccole quantità di ossicloruro di fosforo e la si sottopone ad una nuova distillazione dopo averla addizionata di 1-2 cm^3 di acido solforico monoidrato. Il prodotto puro bolle a 158°.

23. Acido fluosolfonico. - Si ottiene questo acido complesso della formula $HFSO_3$ per azione del fluoridrato di potassio sull'acido solforico fumante:

$$2\ KF.HF + H_2SO_4 + 4\ SO_3 \longrightarrow 4\ HFSO_3 + K_2SO_4$$

In 40 cm^3 di acido solforico fumante posti in una capsula di platino raffreddata con ghiaccio e sale si introducono in piccole porzioni agitando 20 gr di fluoridrato di potassio; la massa vischiosa risultante, che fuma alquanto all'aria, si riscalda lentamente a 100° per scacciare l'anidride solforica in eccesso (si libera anche dell'acido fluoridrico), poi si distilla in una storta di vetro duro portando la temperatura sino a 250°. Il distillato costituito dall'acido fluosolfonico si rettifica raccogliendo la frazione bollente a 163° che si conserva in tubi chiusi alla lampada. I raccordi fra la storta od il pallone di distillazione e il recipiente raccoglitore debbono essere fatti con amianto, escludendo la gomma ed il sughero.

24. Cloruro di solforile. - Questo composto della formula SO_2Cl_2 si ottiene per azione del cloro sopra l'anidride solforosa; la reazione è facilitata dalla presenza di un po' di canfora. Per la sua preparazione in piccolo si prende una bottiglia di Woulf a 3 colli; in due di essi si fa passare con l'aiuto di un tappo di gomma (il sughero viene corroso rapidamente) due tubi di vetro che giungono sino al fondo della bottiglia e di cui uno si collega ad un apparecchio per lo sviluppo di cloro, l'altro a quello che fornisce anidride solforosa. Il terzo collo si chiude con un tappo attraversato da un tubo piegato due volte ad angolo retto, il quale pesca in una soluzione di soda caustica destinata a fissare l'eccesso dei gas reagenti. Si pongono circa 20 gr di canfora nella bottiglia di Woulf e si fa passare dapprima l'anidride solforosa, la quale è fissata dalla canfora dando origine ad un liquido mobile; si sospende l'introduzione di questo gas sostituendolo con il cloro sino a che esso cessa di venir adsorbito. Si ripetono i passaggi alternativi dei due gas fin quando si constata che il volume del liquido rimane costante. Si tra-

vasa allora il contenuto della bottiglia in un pallone da distillare e si distilla raccogliendo ciò che passa sotto i 100°; con una nuova distillazione si ottiene il prodotto puro, il quale bolle a 70°. I residui delle distillazioni possono essere riuniti e sottoposti ad un nuovo trattamento con cloro e anidride solforosa per ottenere ancora dell'altro cloruro di solforile.

25. Acido solfammico. - L'acido solfammico o amminosolfonico $NH_2.SO_3H$ è allo stato puro una sostanza cristallina incolore, alquanto solubile in acqua, che si può avere facendo reagire anidride solforosa sopra una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilamina:

$$NH_2OH.HCl + SO_2 \longrightarrow NH_2SO_3H + HCl$$

e poi evaporando la soluzione su bagnomaria sino a che l'acido solfammico cristallizza. Una resa maggiore si ottiene facendo agire urea con acido solforico fumante:

$$CO(NH_2)_2 + H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow 2\ NH_2SO_3H + CO_2$$

Si scioglie dapprima l'urea in un eccesso di acido solforico concentrato poi si aggiunge poco a poco l'oleum sotto forte agitazione; l'acido solfammico che precipita è raccolto e purificato facendolo cristallizzare dall'acqua.

26. Acidi tionici. Degli acidi formanti la serie tionica ricordiamo l'acido ditionico $H_2S_2O_6$ e l'acido tetrationico $H_2S_4O_6$, i quali si ottengono decomponendo con acido solforico diluito i corrispondenti sali di bario (vedi n. 192 e 193); la soluzione acquosa va concentrata nel vuoto a bassa temperatura onde evitare la loro facile decomposizione.

27. Selenio. - I. Accenniamo brevemente al metodo di preparazione dalle melme che si raccolgono nelle camere di piombo quando per la fabbricazione dell'acido solforico vengono impiegate delle piriti selenifere. Tali depositi dal colore rossastro vengono raccolti, lavati con acqua calda, fatti essiccare e poi mescolati con circa 6 volte il loro peso di una miscela formata da 2 p. di carbonato sodico e 3 p. di nitrato sodico; la massa è riscaldata al rosso in un crogiolo di ferro o di nichel. Il riscaldamento deve essere lento onde ridurre al minimo le perdite di selenio per sublimazione ed a tale scopo conviene ricoprire la massa con un po' della miscela sodica sopracitata. In queste condizioni il selenio passa allo stato di seleniato sodico. Dopo raffreddamento si estrae il prodotto con acqua bollente, si filtra e si fa pas-

sare per qualche tempo nel filtrato dell'acido solfidrico gassoso che precipita il piombo presente lasciando inalterato il seleniato alcalino. Dopo separazione del solfuro di piombo, si aggiunge acido cloridrico e si fa bollire; l'acido selenico messo in libertà si riduce in acido selenioso con sviluppo di cloro. Dall'acido selenioso si separa poi al selenio allo stato di fiocchi rossi facendo gorgogliare nella soluzione dell'anidride solforosa in eccesso. Il selenio amorfo così ottenuto viene raccolto, lavato e fatto essiccare all'aria. Se lo si riscalda rammollisce verso i 50° e per raffreddamento si rapprende in selenio vetroso, di color rosso rubino se in strato sottile, nero se in massa.

II. Il selenio amorfo riscaldato per qualche tempo a 100° si trasforma nella modificazione allotropica indicata con il nome di selenio metallico o grigio (la trasformazione ha luogo con forte sviluppo di calore), la quale è fotosensibile.

28. Acido tellurico. - Per ottenere l'acido tellurico $H_2TeO_2.2H_2O$ ossidando il tellurio con acido clorico si prepara dapprima una soluzione di questo acido sciogliendo 24 gr di clorato di bario in 100 cm^3 di acqua, aggiungendo sotto agitazione 7,2 cm^3 di acido solforico concentrato diluiti con 40 cm^3 di acqua e filtrando su amianto. Si introducono 12,5 gr di tellurio ridotto in polvere fina in un pallone da 500 cm^3, si umettano con 5 cm^3 di acido cloridrico concentrato e poi si aggiunge circa 1/4 della soluzione di acido clorico. Agitando s'inizia tosto la reazione, la quale è accompagnata da un forte sviluppo di calore e dalla liberazione di cloro; il liquido si porta alla ebollizione ed allora si aggiunge a frazioni la rimanente quantità di acido clorico. Dopo circa mezz'ora il tellurio è tutto ossidato in acido tellurico e cessa quindi lo sviluppo del cloro. Si concentra allora la soluzione sino a 1/3 del volume primitivo, prima riscaldando a piccola fiamma diretta, poi su bagnomaria; il liquido sciropposo è raffreddato con ghiaccio e tenuto in movimento per facilitare la formazione dei primi cristalli. Quando l'acido tellurico si è tutto separato lo si raccoglie su lana di vetro, lo si lava con alcol e lo si fa essiccare. Le acque madri addizionate di un egual volume di alcol forniscono altre quantità di acido tellurico.

29. Azoto. - Azoto contenente argo e gli altri gas così detti inattivi si isola dall'aria allontanando il vapor acqueo, l'anidride carbonica e l'ossigeno. Con l'aiuto di un ventilatore o di un altro apparecchio idoneo si invia una lenta corrente di aria in una boccia di lavaggio contenente una soluzione al 10-15% di soda caustica ove l'anidride carbonica viene fissata, poi in una successiva boccia contenente dell'acido solforico concentrato che trattiene il vapor acqueo ed infine in un tubo di vetro poco fusibile (tubo per

combustioni) o di grès, lungo circa 1 m., riempito di tornitura di lame e riscaldato con un fornello a gas a più fiamme; l'estremità libera di questo tubo si unisce al recipiente collettore dell'azoto, che può essere una campana piena di acqua tenuta capovolta in un bagno di acqua.

II. Azoto privo di gas inattivi si ottiene facendo bollire una soluzione di nitrito ammonico (vedi n. 158):

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$$

Questo sale può venire sostituito da una miscela di nitrito sodico e di solfato di ammonio. Ad es. in un palloncino portante il solito tubo di sviluppo dei gas si pongono 100 gr di nitrito di sodio, 150 gr di solfato ammonico e 300 cm^3 di acqua; quando i due sali sono disciolti si riscalda a circa 100°. L'azoto si lava poi con una soluzione di solfato ferroso per trattenere le piccole quantità di ossido di azoto che possono formarsi e si asciuga facendolo gorgogliare in acido solforico concentrato.

II. Il bicromato di ammonio riscaldato si decompone liberando azoto. Invece di questo sale si impiega una miscela di bicromato potassico e di solfato ammonico oppure si fa bollire una soluzione in 300 cm^3 di acqua di bicromato potassico, nitrito sodico e nitrato di ammonio presi tutti nella dose di 100 gr. L'azoto ottenuto viene poi purificato ed essiccato come è stato detto al n. II.

IV. Un procedimento comodo per la preparazione di quantità moderate di azoto utilizza l'azione dell'acido nitroso sopra l'urea:

$$CO(NH_2)_2 + 2\ HNO_2 \longrightarrow 2\ N_2 + CO_2 + 3\ H_2O$$

Si prendono ad es. 60 gr di urea e 14 gr di nitrito sodico, si sciolgono in acqua e nella soluzione si lasciano cadere goccia a goccia 100 cm^3 di acido cloridrico concentrato allungato con egual volume di acqua; l'azoto si lava prima con una soluzione di solfato ferroso, poi con idrossido di sodio ed occorrendo si asciuga con acido solforico concentrato.

30. Ammoniaca. - I. Questo composto NH_3 viene posto in commercio allo stato anidro liquefatto, oppure allo stato di soluzione acquosa (idrossido di ammonio NH_4OH) a varia concentrazione. Da questa si ottiene l'ammoniaca gassosa riscaldandola in un pallone portante un tubo di sicurezza oltre al solito tubo di sviluppo; per essiccarla la si conduce in una colonna di Fresenius riempila di calce viva (non di cloruro di calcio fuso).

II. Si può applicare anche il metodo classico che consiste nel riscaldare un sale di ammonio con una base energica, ad es. cloruro o solfato ammo-

nico con soda caustica, con calce viva o spenta. Si introducono in una storta ad es. 50 gr di cloruro ammonico e 120 gr di calce viva in polvere grossolana e si riscalda lentamente per evitare che il cloruro ammonico sublimi senza decomporsi:

$$2\ NH_4Cl + CaO \longrightarrow 2\ NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

L'ammoniaca che si sviluppa si asciuga conducendola su calce viva come è detto al n. I.

31. Idrazina. - L'idrazina o diammide $NH_2.NH_2$ è adoperata quasi sempre allo stato di idrato $N_2H_4.H_2O$ oppure di sale, ad es. di solfato $N_2H_4.H_2SO_4$; descriviamo la preparazione di questo sale che costituisce una sostanza cristallina, incolora, poco solubile in acqua fredda, assai più in quella calda.

II procedimento consiste nell'ossidare l'urea con ipoclorito di sodio:

$$CO(NH_2)_2 + NaClO \longrightarrow N_2H_4 + CO_2 + NaCl$$

L'idrazina prodotta è poi salificata con acido solforico. La reazione rappresentata dalla equazione è accompagnata da reazioni secondarie per cui la resa è bassa; la si migliora operando in presenza di un colloide organico, ad es. la colla animale.

In una capsula si fanno sciogliere 10 gr di urea in 40 cm^3 di acqua e successivamente 18 gr di soda caustica, raffreddando con il circondare la capsula di una miscela di ghiaccio pesto e sale; quando la temperatura del liquido è scesa sotto 5°, mediante un imbuto a rubinetto si lascia cadere goccia a goccia, agitando, una soluzione concentrata di ipoclorito sodico contenente circa 6 gr di cloro attivo, aggiungendo contemporaneamente una soluzione di gr, 0,5 di colla animale (la così detta colla di pesce) in pochissima acqua. Si eviti un innalzamento della temperatura. Dopo riposo per 12 ore si fa bollire il liquido per alcuni minuti, poi lo si torna a raffreddare in ghiaccio. Si aggiungono infine goccia a goccia 50 cm^3 di acido solforico al 50%, agitando per abbattere la schiuma dovuta alla liberazione di anidride carbonica. Per riposo si depone il solfato di idrazina mescolato con solfato di sodio; si raccoglie per filtrazione la poltiglia cristallina, la si lava con acqua fredda per allontanare il solfato sodico, poi la si scioglie in poca acqua bollente. Dalla soluzione calda si depone per raffreddamento il solfato di idrazina in piccoli cristalli prismatici che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria.

32. Idrossilammina. - L'idrossilammina NH_2OH è un composto basico che si pone in commercio allo stato salificato, comunemente come cloridrato o come solfato, i quali si presentano in cristalli bianchi, solubili in acqua. Viene preparata per riduzione del nitrato di etile, che effettuata con stagno e acido cloridrato conduce al cloridrato. Avvengono le reazioni:

$$3\ Sn + 6\ HCl \longrightarrow 3\ SnCl_2 + 3\ H_2$$

$$C_2H_5NO_2 + 3\ H_2 + HCl \longrightarrow NH_2OH.HCl + C_2H_5OH + H_2O$$

In un pallone della capacità di circa 3 1. si introducono 6 gr di nitrato di etile, 200 gr di stagno in graniglia e 500 cm^3 di acido cloridrico concentrato diluito con 1500 cm^3 di acqua; si agita e si raffredda per far sì che la reazione avvenga lentamente. Quando la reazione è terminata (l'odore caratteristico dell'estere nitrico è quasi scomparso) si aggiunge ancora un po' di acqua e si fa passare una corrente di idrogeno solforato onde precipitare lo stagno passato in soluzione. Si filtra poi il solfuro stannoso bruno, raccogliendo il filtralo in una capsula di porcellana e si procede alla sua concentrazione prima a fuoco nudo, poi quando è già ridotto a piccolo volume riscaldandolo a bagnomaria. Si separano dapprima dei cristalli di cloruro ammonico (provengono dall'ammoniaca formatasi per reazione secondaria) contenenti delle piccole quantità di cloruro stannoso non decomposto dall'idrogeno solforato e successivamente il cloridrato di idrossilammina. La poltiglia cristallina si raccoglie per filtrazione o si lava con alcol assoluto bollente che scioglie poco il cloruro di ammonio, mentre porta in soluzione, il cloridrato di idrossilammina; dalla soluzione, eventualmente concentrata per distillazione, si separa il cloridrato in cristalli di buona purezza.

33. Monocloroammina. - Si ottiene una soluzione acquosa di monocloroammina NH_2Cl facendo reagire ammoniaca con ipoclorito di sodio:

$$NH_4OH + NaClO \longrightarrow NH_2Cl + NaOH + H_2O$$

Si prepara anzitutto la soluzione di ipoclorito facendo gorgogliare una rapida corrente di cloro in 70 cm^3 di soda caustica al 10% raffreddata con ghiaccio sino a che si ha un aumento di peso di 7 gr; si completa poi il volume a 100 cm^3 con acqua e vi si aggiungono 100 cm^3 di. ammoniaca diluita con ugual volume di acqua. La soluzione di monoclorammina così ottenuta, dall'odore piccante, non si conserva.

34. Ossidulo di azoto. - Chiamato anche protossido di azoto, è un gas

incoloro, dal sapore dolciastro che respirato in piccola dose produce dapprima una certa ebbrezza (donde l'antico nome di « gas esilarante ») poi una anestesia di breve durata. Si prepara con il metodo indicato nel 1911 da Quartaroli, riscaldando a 40° dell'acido formico puro con nitrato potassico, oppure decomponendo con il calore il nitrato di ammonio:

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2\ H_2O$$

Sotto l'azione del calore questo sale dapprima fonde, poi a circa 210° comincia a decomporsi in acqua ed ossidulo di azoto; a 250-300° la decomposizione conduce invece al biossido di azoto ed all'azoto libero e può essere anche esplosiva, per cui è necessario mantenere la temperatura non oltre i 230-240°. La reazione avviene con maggior regolarità se invece del nitrato ammonico si impiega una miscela formata di 17 p. di nitrato sodico e 14 p. di solfato ammonico, ma è preferibile riscaldare il nitrato di ammonio mescolato con il doppio del suo peso di glicerina addizionata di un po' di acido solforico concentrato, poiché in queste condizioni la liberazione dell'ossidulo di azoto si compie già a 160° e quindi senza pericolo. Il trattamento si fa in una storta unita ad un tubo di sviluppo e riscaldata in bagno di olio minerale; il gas si lava con una soluzione di soda caustica e volendolo essiccare lo si fa passare successivamente su acido solforico concentrato. Volendolo raccogliere in un gasometro, poiché l'ossidulo di azoto è alquanto solubile nell'acqua fredda, si impiega acqua riscaldata a 45° oppure acqua salata.

35. Ossido di azoto. - Questo composto dalla formula NO è un gas incoloro, poco solubile in acqua, che si combina rapidamente anche alla temperatura ordinaria con l'ossigeno passando allo stato di biossido NO_2 di color rosso bruno. Ne deriva che quando viene prodotto cominciano a svolgersi dall'apparecchio dei vapori di biossido e solo quando tutta l'aria preesistente nell'apparecchio è stata allontanata il gas che effluisce è incoloro e può venir raccolto. Sono noti diversi metodi di preparazione fra cui ricordiamo i seguenti:

I. Il procedimento classico consiste nel far agire acido nitrico su rame o mercurio. Si adopera il solito apparecchio costituito da un pallone chiuso da un tappo di sughero a due fori, in cui passano un tubo ad imbuto che scende sino al fondo del recipiente ad un tubo destinato a condurle il gas nella boccia di lavaggio, da cui va poi nel vaso raccoglitore, ad es. una campana piena di acqua tenuta capovolta in un bagno di acqua. Si introducono nella bottiglia circa 30 gr di ritagli o di tornitura di rame e si fanno scendere dal tubo ad imbuto 100 cm^3 di acido nitrico diluito ottenuto con 45 cm^3 di aci-

do nitrico d. 1,14 e 55 cm^3 di acqua. L'attacco del rame è dapprima lento, poi si ravviva e, come fu detto, comincia a formarsi del biossido di azoto; si constata che nell'interno del pallone vi è una diminuzione di pressione dovuta al fatto che la reazione:

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

ha luogo con diminuzione di volume. Quando i vapori rossobruni sono stati eliminati totalmente solo allora si innesta il tubo di sviluppo alla boccia di lavaggio contenente acido solforico concentrato e si raccoglie quindi il gas. Se la reazione, rappresentata dalla equazione seguente:

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

tende a rallentare si riscalda dolcemente. Come residuo si ottiene del nitrato di rame.

Impiegando mercurio lo sviluppo dell'ossido di azoto è assai più regolare; invece di acido nitrico si può allora far uso di acido solforico concentrato al quale si aggiunge il 10% di nitrato sodico.

II. Si ottiene altresì per azione dell'acido nitrico sul solfato ferroso; invece di acido nitrico si impiega comunemente una miscela di nitrato sodico e di acido solforico. Nel solito pallone per lo sviluppo dei gas (vedi n. 5) si introducono 435 gr di solfato ferroso cristallizzato macinato e 445 gr di acido solforico a 52° Bé. e riscaldando dolcemente si lascia scendere attraverso il tubo ad imbuto una soluzione acquosa concentrata di 45 gr di nitrato sodico. Il liquido assume una colorazione bruno rossastra quasi nera e comincia a svolgersi del biossido di azoto, sostituito ben presto dall'ossido di azoto. La reazione cessa quando la soluzione solforica del sale di ferro è gialla per formazione di solfato ferrico.

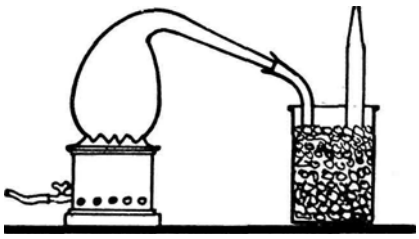
36. Cloruro di nitrosile. - I. Il cloruro di nitrosile NOCl, gas giallo condensabile in un liquido giallo rossastro bollente a 2°, si ottiene per sintesi diretta mettendo a contatto in un recipiente riscaldato a 50°-60° e contenente del carbone animale una miscela di ossido di azoto e di cloro secchi.

II. Lo si prepara più semplicemente distillando in una storta collegata ad un recipiente collettore raffreddato con ghiaccio pesto e sale, una miscela di acido solforico concentralo, di acido nitrico fumante e di cloruro di sodio.

37. Anidride nitrosa. - In una soluzione acquosa al 20% di nitrito sodico si fa cadere goccia a goccia dell'acido solforico concentrato; il gas che si

sviluppa è una miscela di ossido e di biossido di azoto:

$$2\ NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NO + NO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$



Apparecchio per la preparazione del biossido di azoto

Lo si secca facendolo passare in un tubo contenente del nitrato di calcio anidro, poi in un secondo tubo contenente anidride fosforica e lo si invia in un matraccino raffreddato a - 20°; qui i due composti dell'azoto si uniscono generando anidride nitrosa:

$$NO + NO_2 \longrightarrow N_2O_3$$

che passa allo stato liquido.

38. Biossido di azoto. - Il biossido di azoto NO_2 si trasforma per raffreddamento sotto 0° nel suo dimero N_2O_4 detto « ipoazotide », liquido quasi incolore che sopra 0° si dissocia nel monomero, gas rosso bruno denso (vapori rutilanti); a 190° la dissociazione è completa. Il metodo più semplice per produrlo consiste nel decomporre con il calore il nitrato di piombo, il quale deve essere preventivamente polverizzato e disidratato per riscaldamento in una capsula sino a che cominciano a svilupparsi dei vapori rossobruni. Lo si introduce allora in una storta di vetro o di grès, il cui collo si chiude con un tappo attraversato da un tubo che penetra in un matraccio od in un tubo ad U tenuto immerso in una miscela di ghiaccio e sale. Si riscalda la storta portandola poco a poco al rosso:

$$Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbO + 2\ NO_2 + \tfrac{1}{2}\ O_2$$

Il biossido di azoto si condensa nel matraccio allo stato di ipoazotide, mentre l'ossigeno sfugge nell'atmosfera.

Il nitrato di piombo può venir sostituito da altri nitrati, ad es. da quello di rame, di mercurio, ecc.

39. Acido nitrico. - Quando lo si vuole preparare in quantità limitate nel solito pallone per lo sviluppo dei gas si introducono 300 gr di nitrato sodico (oppure 350 gr di nitrato potassico) e 350 gr di acido solforico concentrato; riscaldando dolcemente si sviluppano dapprima dei vapori rossobruni, poi distilla l'acido nitrico:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + NaHSO_4$$

Lo si raccoglie in un palloncino immerso in un bagno di acqua corrente, cessando di riscaldare quando tornano a svilupparsi dei vapori rossobruni. Si ottengono così circa 180 gr di acido nitrico al 93%.

II A. L'« acido nitrico fumante » colorato in giallo od in rosso a seconda del tenore in ossidi di azoto presenti, si ottiene riscaldando fortemente una miscela di 170 gr di nitrato sodico e di 100 gr di acido solforico concentrato in modo da determinare la reazione:

$$2\ NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HNO_3 + Na_2SO_4$$

Alla temperatura alla quale essa avviene l'acido nitrico è in parte decomposto in ossidi di azoto che si sciolgono nell'acido che distilla. Aggiungendo al nitrato di sodio alcuni gr di amido non è necessario riscaldare a temperatura molto elevata.

B. Si ottiene anche aggiungendo all'acido nitrico concentrato un po' di aldeide formica (preferibilmente nel polimero triossimetilene):

$$4\ HNO_3 + CH_2O \longrightarrow 4\ NO_2 + 3\ H_2O + CO_2$$

Il biossido di azoto rimane sciolto nell'acido nitrico colorandolo in rosso.

IlI. L'acido nitrico del commercio contiene quasi sempre degli ossidi di azoto; per allontanarli lo si riscalda con urea in dose di circa 6 gr per 1.:

$$CO(NH_2)_2 + NO + NO_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ N_2 + 2\ H_2O$$

I gas ancora trattenuti si scacciano facendo passare una corrente d'aria o di anidride carbonica.

40. Fosforo. - La preparazione in piccolo del fosforo non è facilmente realizzabile. D'altra parte questo elemento nella sua forma allotropica di fosforo bianco (fosforo ordinario) va maneggiato con grandi cautele per il suo basso punto di accensione. Il procedimento applicabile è quello già usato

nell'industria e che adopera come materia prima la a farina di ossa proveniente dalla macinazione delle ossa sgelatinate. Tali ossa sono calcinate per bruciare completamente le sostanze organiche contenute, poi vengono ridotte in polvere fina che si tratta con egual peso di acido solforico al 60% onde trasformare il fosfato tricalcico in fosfato monocalcico. Il prodotto della reazione si riprende con acqua; per filtrazione si ha una soluzione di fosfato monocalcico che si concentra eliminando di tanto in tanto il solfato di calcio che si separa. Il liquido denso si impasta con circa 1/3 del suo peso di polvere di carbone di legna e la miscela essiccata si riscalda al calor bianco di una storta di terra refrattaria collegata ad un tubo terminante in un bagno di acqua fredda, ove il fosforo si condensa. Industrialmente si ottiene una quantità di fosforo giallo eguale presso a poco ai 10% della farina di ossa lavorata; procedendo in piccolo la resa è minore.

Essa è ancora più piccola se la farina di ossa è sostituita da quella del fosfato di calcio minerale o dal comune perfosfato adoperalo come concime.

II. Una resa migliore in fosforo bianco si ottiene riscaldando fortemente, a preferenza in una corrente di idrogeno, una miscela di metafosfato di sodio (vedi n. 137), di limatura di alluminio e di sabbia; si produce una viva reazione e si libera il fosforo allo stato di vapore, il quale si condensa sotto acqua.

41. Tricloruro di fosforo. - Questo composto, assai impiegato nelle sintesi organiche, si prepara per sintesi diretta:

$$P_4 + 6\ Cl_2 \longrightarrow 4\ PCl_3$$

L'apparecchio adatto alla sua preparazione è formato da una storta tubolata e da un palloncino da distillare che si collegano come è stato indicato per il cloruro di zolfo (vedi 11. 19); però il palloncino si tiene immerso in un bagno di acqua fredda e la sua tubulatura laterale si unisce ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica. Si introduce nella storta un po' di sabbia calcinata e su di essa 50 gr di fosforo rosso e prima di riscaldare si riempie l'apparecchio di anidride carbonica secca per evitare una accensione prematura. Si riscalda allora sin verso il punto di ebollizione del fosforo affinché il cloro si trovi poi sempre in presenza di un'atmosfera di fosforo in eccesso e non si formi il pentacloruro.

Ciò fatto si sostituisce la corrente di anidride carbonica con una di cloro ben secco; ben tosto il fosforo brucia con fiamma pallida ed il tricloruro si condensa nel palloncino. Quando tutto il fosforo ha reagito, si separa il palloncino dalla storta, si introducono nel palloncino alcuni pezzetti di fosforo giallo asciugati con carta da filtro per trasformare in tricloruro le piccole

quantità di pentacloruro che possono essersi formate e si rettifica il prodotto raccogliendo la frazione che bolle a 74°-76°.

Il tricloruro di fosforo è un liquido incoloro d'odore sgradevole, fumante all'aria umida e bollente a 76°; l'acqua lo decompone con formazione di acido fosforoso e di acido cloridrico.

42. Pentacloruro di fosforo. La sua preparazione per azione diretta di un eccesso di cloro sul fosforo riesce alquanto pericolosa per la violenza della reazione; si preferisce ottenerlo facendo agire il cloro sul tricloruro:

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

poiché questa reazione è più moderata. Si prende un pallone della capacità di circa un 1. e lo si chiude con un tappo portante due fori: in uno passa un tubo di vetro di largo diametro svasato all'estremità ed unito alla sorgente di cloro gassoso secco, nell'altro un tubo piegato ad angolo retto che si unisce ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica destinata a fissare il cloro che non ha reagito. Dopo aver collocato il pallone in un bagno di acqua si introduce il tricloruro di fosforo e si fa passare la corrente di cloro secco sino a che il contenuto del pallone è totalmente solido. Si cessa allora di raffreddare e si scaccia l'eccesso di cloro facendo passare per qualche minuto dell'anidride carbonica secca.

Il pentacloruro di fosforo forma una massa cristallina leggermente giallognola, fumante all'aria libera, dall'odore irritante; sublima a 148° decomponendosi in cloro ed in tricloruro. L'acqua lo decompone con sviluppo di calore; se l'acqua è in eccesso si produce un sibilo e si generano acido cloridrico ed acido fosforico, mentre se è in difetto si forma ossicloruro di fosforo a lato di acido cloridrico.

43. Ossicloruro di fosforo. - È un liquido incoloro, molto rifrangente, fumante all'aria, di odore sgradevole, il quale è assai adoperato nelle sintesi organiche. Si può ottenere trattando il pentacloruro di fosforo con la quantità teorica di acqua:

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2\ HCl$$

ma poiché l'acqua lo decompone in acido fosforico ed acido cloridrico per cui la resa è assai bassa, si preferisce riscaldare il pentacloruro di fosforo con anidride fosforica oppure far agire sul pentacloruro acido borico od acido ossalico. Descriveremo la preparazione con l'acido borico, che avviene secondo l'equazione:

$$3\ PCl_5 + 2\ H_3BO_3 \longrightarrow 3\ POCl_3 + B_2O_3 + 6\ HCl$$

L'acido borico si disidrata passando allo stato di anidride borica e si libera dell'acido cloridrico per cui la preparazione deve essere effettuata sotto una cappa di aspirazione od in modo che l'acido messo in libertà venga assorbito da acqua o da una soluzione di soda caustica. Si impiega una storta della capacità di 250 cm^3 unita ad un refrigerante di Liebig disposto inclinatamente e terminante in un palloncino raccoglitore ben asciutto. Si introducono nella storta 12 gr, di acido borico cristallizzato e 150 gr di pentacloruro di fosforo e si riscalda dolcemente. Quando cessa lo sviluppo dell'acido cloridrico si purifica il prodotto condensatosi nel palloncino assoggettandolo alla distillazione frazionata e raccogliendo da parte la frazione che distilla fra 105° e 110°. L'ossicloruro di fosforo bolle a 110°.

44. Ioduro di fosfonio. - Il metodo di Baeyer è comunemente applicato per la preparazione di questo composto avente la formula PH_4I e corrispondente nel suo comportamento chimico al ioduro di ammonio. In un pallone da distillare si sciolgono 51 gr di fosforo ordinario asciutto nella quantità necessaria di solfuro di carbonio (circa 200 cm^3) e nella soluzione si introducono poco a poco 85 gr di iodio polverizzato, tenendo immerso il pallone in acqua per assorbire il calore di reazione. Si allontana poi tutto il solfuro di carbonio per distillazione su bagnomaria e successivamente s'adatta al collo del pallone un imbuto a rubinetto da cui si fanno colare goccia a goccia 60 cm^3 di acqua, mentre la tubulatura del pallone si unisce con un grosso tubo che penetra in un flacone di vetro asciutto attraverso ad un tappo biforato; nell'altro foro passa un tubo di sviluppo terminante in un vaso contenente dell'acqua fredda. Ogni goccia di acqua che cade dà origine ad una viva reazione dalla quale prende origine il ioduro di fosfonio oltre ad acido iodidrico. Si può ammettere che si formi dapprima il tetraioduro di fosforo P_2I_4 che l'acqua decompone in idrogeno-fosforato gassoso PH_3 o fosfina, acido iodidrico e acido fosforoso; l'acido iodidrico si unisce alla fosfina dando lo ioduro di fosfonio. Le equazioni che seguono rappresentano le tre fasi successive della formazione del sale fosfonico:

$$P_4 + 4\ I_2 \longrightarrow 2\ P_2\ I_4$$

$$3\ P_2\ I_4 + 15\ H_2O \longrightarrow PH_3 + 12\ HI + 5\ H_3PO_3$$

$$PH_3 + H\ I \longrightarrow PH_4\ I$$

l'acido iodidrico in eccesso viene assorbito dall'acqua fredda mentre lo io-

duro di fosfonio si condensa nel flacone. Quando tutta l'acqua è stata versata si riscalda gradatamente il pallone (eventualmente anche il grosso tubo) onde sublimare lo ioduro di fosfonio non ancora raccolto nel flacone. Questo composto costituisce una sostanza cristallina, sublimabile a circa 80°, deliquescente all'aria, decomposta dall'acqua con sviluppo di fosfina.

45. Solfuro di fosforo. - Sono noti parecchi solfuri di fosforo, ma il più importante è il così detto sesqui-solfuro P_4S_3 usato nella fabbricazione dei fiammiferi in sostituzione del fosforo ordinario. Per ottenerlo si mescolano gr 38,8 di fosforo rosso con 26,2 gr di fiori di zolfo e si riscalda la miscela lentamente in una corrente di anidride carbonica per evitare l'ossidazione del fosforo. A reazione terminata si esaurisce il prodotto raffreddato con solfuro di carbonio o con una miscela di benzene e di etere di petrolio; la soluzione fornisce per evaporazione il sesquisolfuro in cristalli prismatici gialli, che si accendono a 100° circa.

46. Acido ipofosforoso. - L' acido ipofosforoso H_3PO_2 si prepara decomponendo con acido solforico l'ipofosfito di bario ottenuto facendo bollire il fosforo bianco con una soluzione di idrossido di bario (acqua di barite):

$$2\ P_4 + 3\ Ba(OH)_2 + 6\ H_2O \longrightarrow 3\ Ba(H_2PO_2)_2 + 2\ PH_3$$

Si forma come prodotto secondario dell'idrogeno fosforato gassoso PH_3 accompagnato da piccole quantità di idrogeno fosforato liquido, il quale si accende spontaneamente all'aria comunicando l'infiammazione all'altro idruro di fosforo. Ogni bolla di gas appena arriva a contatto dell'aria brucia con piccola fiamma producendo dei densi fumi bianchi, che se l'atmosfera è tranquilla, si dispongono ad anelli ruotanti allargantisi man mano che salgono ([1]). Si pongono ad es. 300 cm^3 di acqua di barite satura a caldo in un palloncino della capacità di 500-600 cm^3 e con l'aiuto di una pinza si introducono 10 gr di fosforo bianco tagliati in piccoli pezzi (si tagliano con il coltello tenendoli nell'acqua onde evitarne l'accensione). Riscaldando poco a poco si inizia ad un certo momento la reazione e si sviluppano le prime bolle di gas, le quali si infiammano con una piccola esplosione. Si chiude allora il palloncino con un tappo di sughero attraversato da un tubo di vetro la cui estremità pesca in un bagno di acqua; le bolle gassose si accendono

[1] Lo sviluppo degli idruri di fosforo e quindi la produzione dei tipici anelli bianchi si ha anche quando si fa agire dell'acqua sopra del fosfuro di calcio (vedi n. 177).

senza pericolo quando escono da questo bagno. La reazione è terminata quando cessa lo sviluppo del gas. Si fa allora gorgogliare nel liquido una corrente di anidride carbonica per trasformare l'eccesso di idrossido di bario in carbonato insolubile, continuando a riscaldare allo scopo di evitare la formazione di bicarbonato di bario solubile. Si filtra in seguito il precipitato e si evapora il filtrato in una capsula di porcellana posta su di un bagnomaria, spingendo la concentrazione sino a che si forma sul liquido una pellicola solida. Per raffreddamento l'ipofosfito cristallizza. Lo si raccoglie per filtrazione, lo si lava con un po' di acqua fredda e lo si fa seccare in stufa. Si ottengono da 6 a 7 gr del prodotto secco.

Per ottenere l'acido libero si pesa l'ipofosfito di bario, lo si scioglie in acqua tiepida e lo si decompone addizionandolo di acido solforico preso nella quantità corrispondente, che si deduce dalla equazione seguente:

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ H_3PO_2 + BaSO_4$$

Dopo separazione del solfato di bario insolubile, si fa evaporare il filtrato su bagno di sabbia spingendo l'evaporazione sino ad avere un liquido sciropposo che bolle a 130°. Si filtra se è necessario e si versa il filtrato in un flaconcino, che si tiene immerso per qualche tempo in una miscela frigorifera. L'acido ipofosforoso assume allora lo stato solido presentandosi come una massa bianca cristallina fondente a 17°,4.

47. Acido fosforoso. - I. Si prepara questo acido decomponendo il tricloruro di fosforo con acqua in eccesso e fredda:

$$PCl_3 + 3\ H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\ HCl$$

Si prende un pallone od un matraccio da 250 cm^3 e lo si chiude con un tappo portante un imbuto a rubinetto che termina sino al fondo ed un tubo di sviluppo dei gas che si unisce ad una boccia di lavaggio contenente acqua od una soluzione di potassa caustica per fissare l'acido cloridrico che si svolge. Si mettono nel pallone 50 cm^3 di acqua e dall'imbuto si lasciano cadere goccia a goccia 10 cm^3 di tricloruro di fosforo, agitando. Quando tutto questo derivato clorurato è stato versato, si travasa il liquido in una capsula di porcellana e lo si concentra prima su bagnomaria poi a fuoco diretto, in modo però da non raggiungere la temperatura di 180°. Si ha così una soluzione sciropposa che per raffreddamento cristallizza; la formazione dei cristalli avviene più facilmente se vi si introducono alcuni cristallini di acido fosforoso ottenuto in precedenza.

III.La decomposizione del tricloruro di fosforo si compie con maggior

regolarità facendo intervenire l'acqua liberata dall'acido ossalico sotto l'azione del calore:

IV.

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow H_2O + CO_2 + CO$$

In un pallone munito di un refrigerante ascendente e posto sopra un bagno di sabbia si pongono 50 gr di. tricloruro di fosforo e 60 gr di acido ossalico cristallizzato ridotto in polvere; si riscalda molto dolcemente sino a che cessa la formazione di schiuma e si ottiene un liquido limpido. Si versa questo in una capsula di porcellana che si colloca in un essiccatore tenuto in luogo fresco. Dopo qualche tempo l'acido fosforoso si rapprende in una massa cristallina incolore che si trasporta in un flacone da tenersi chiuso per evitare l'ossidazione in acido fosforico.

48. Anidride fosforica. - Si ottiene questo composto bruciando il fosforo in un eccesso d'aria secca. Per piccoli quantitativi si procede nel modo seguente: su un piatto di maiolica si collocano un piattino contenente del cloruro di calcio fuso ed una capsulina di porcellana e si sovrappone una

Fig. 6 Apparecchio per la preparazione dell'anidride fosforica.

campana di vetro della capacità di 3-5 1. Dopo alcune ore l'aria racchiusa ha ceduto la sua umi-dità al cloruro di calcio e allora, procedendo molto rapidamente, si toglie il piattino del cloruro di calcio e si lasciano cadere 2-3 gr di fosforo bianco asciutto nella capsulina; si accendono toccandoli con un ferro rovente e si rimette subito a posto la campana. L'anidride fosforica che forma sul principio un fumo bianco abbondante si depone poi sul piatto di maiolica allo stato di polvere bianca, fioccosa, leggera.

Volendola ottenere in maggior quantità si fa avvenire la combustione del fosforo, impiegato poco per volta, in una corrente di ossigeno o di aria secca, raccogliendo l'anidride fosforica in un recipiente collettore.

Va tenuta in recipienti ermeticamente chiusi essendo assai igroscopica.

49. Acido fosforico. - L'acido fosforico ordinario H_3PO_4 od ortofosforico può venir ottenuto nei laboratori chimici con diversi metodi:

I. Quello classico che permette di averlo allo stato di purezza elevata è basato sopra l'ossidazione del fosforo con acido nitrico:

$$3\ P_4 + 20\ HNO_3 + 8\ H_2O \longrightarrow 12\ H_3PO_4 + 20\ NO$$

Si impiega una storta di vetro posta sopra un bagno di sabbia ed il cui collo penetra in quello di un matraccio raffreddato per immersione in un bagno di acqua corrente. Si introducono nella storta 50 gr di fosforo rosso (quello bianco reagisce violentemente) e 600 cm^3 di acido nitrico avente la densità 1,20 (se è più diluito rende assai lenta la reazione, mentre se è più concentrato l'ossidazione è talora cosi energica da riuscire pericolosa. Si riscalda dolcemente abbassando la fiamma in modo che la reazione proceda regolarmente. Poiché una parte dell'acido nitrico distilla condensandosi nel matraccio, lo si rinversa nella storta con l'aiuto di un imbuto di vetro e si ripete più volte il travaso. Quando l'ossidazione del fosforo è terminata si distillano circa i 2/3 del contenuto, poi si travasa il residuo, che contiene acido fosforico assieme ad una piccola quantità di acido nitrico, in una capsula preferibilmente di platino (la porcellana, come il vetro, viene intaccata dall'acido fosforico concentrato) e si riscalda sino a concentrazione sciropposa avendo cura di non portarlo sopra i 180°-185°, altrimenti prende origine dell'acido pirofosforico.

Per ottenere l'acido fosforico cristallizzato è necessario aggiungere dopo raffreddamento qualche cristallino dello stesso acido; tosto cessa la soprasaturazione e si ottengono dei prismi incolori, deliquescenti, fondenti a 41°,7.

La preparazione invece di venir effettuata nella storta, il che richiede come abbiamo visto ripetuti travasi dell'acido nitrico distillato nel pallone, si può condurre in un pallone unito ad un refrigerante a ricaduta, disposto cioè in modo da far scendere nel pallone l'acido nitrico man mano che distilla. La giuntura con il refrigerante non può però essere fatta con un tappo di sughero che è presto intaccato. Se non si dispone di un pallone a collo smerigliato nel quale si adatta esattamente l'estremità del refrigerante pure smerigliata, si luta questa nel collo del pallone con un mastice formato da amianto in polvere impastato con silicato sodico.

II. Acido fosforico di buona purezza si ottiene decomponendo con acido cloridrico il fosfato ammonico del commercio (fosfato diammonico, vedi n. 160). Ad es. 125 gr di questo sale si sciolgono nella minor quantità possibile di acqua bollente, si aggiungono alcune gocce di soluzione al 1% di arancio di metile e poi si introduce tanto acido cloridrico concentrato sino a che il liquido assume colorazione rossa. Raggiunto questo punto si lascia raffreddare per alcune ore, poi si tolgono i cristalli di fosfato monoammo-

nico che per la loro minor solubilità rispetto al cloruro ammonico si sono separati per primi e dopo di averli asciugati si sciolgono nell'egual peso di acido cloridrico concentrato. Si forma in tal modo dell'acido fosforico e del cloruro di ammonio. Lasciando raffreddare la maggior parte del sale ammonico cristallizza; lo si separa ed il filtrato si evapora in una capsula di porcellana per allontanare l'acido cloridrico libero presente, poi si addiziona di un po' di acido nitrico concentrato il quale decompone il cloruro ammonico in cloro ed in azoto gassosi. Quando un campione del liquido non dà più le reazioni dell'acido nitrico (anello bruno con acido solforico e solfato ferroso) e dell'acido cloridrico (precipitato bianco con il nitrato di argento in presenza di acido nitrico), si versa il liquido in capsula di platino e lo si concentra nel modo detto al n. I.

III. Quando non occorre che l'acido fosforico sia molto puro si ricorre al procedimento industriale decomponendo a 60°-70° con la quantità calcolata di acido solforico a circa il 40% il fosfato tricalcico del commercio (vedi n. 181) oppure la farina di ossa o la fosforite macinata; dopo circa un'ora di rimescolamento si filtra e si concentra il filtrato separando le nuove quantità di solfato di calcio che si depositano. Aggiungendo un po' di fosfato di bario precipitato si allontana allo stato di solfato di bario l'acido solforico che può trovarsi allo stato libero. Dopo una nuova filtrazione si continua a concentrare.

50. Acido metafosforico. - Allo stato puro l'acido metafosforico HPO_3 (anidride interna dell'acido fosforico) costituisce un liquido molto vischioso, ma bastano tracce di soda o di calce perché si presenti in masse d'aspetto vetroso, trasparente; va conservato in recipienti chiusi essendo molto deliquescente. In soluzione acquosa si trasforma, poco a poco alla temperatura ordinaria, rapidamente alla ebollizione, in acido fosforico ordinario. Può essere ottenuto riscaldando l'acido ortofosforico sopra i 300° sino a che cessa l'eliminazione di acqua:

$$H_3PO_4 \longrightarrow HPO_3 + H_2O$$

oppure calcinando fortemente il fosfato biammonico in modo da produrne la decomposizione nel senso indicato dalla equazione che segue:

$$(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow HPO_4 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Più comodamente si prepara partendo dal metafosfato di sodio (vedi n. 137) che si trasforma per addizione di acetato di piombo nel corrispondente sale di piombo, la cui sospensione in acqua si decompone successivamente

con idrogeno solforato; dopo filtrazione del precipitato di solfuro di piombo si evapora per eliminare l'eccesso di acido solfidrico e concentrare la soluzione di acido metafosforico.

51. Acido pirofosforico. - Corrisponde alla formula $H_4P_2O_7$ e viene chiamato anche acido difosforico (anidride esterna dell'acido ortofosforico). Alla temperatura ordinaria si trova generalmente allo stato di soprafusione come liquido vischioso che cristallizza con difficoltà anche in presenza di cristallini funzionanti da germi; in soluzione acquosa si trasforma molto lentamente nell'acido ortofosforico. Si ottiene da questo riscaldandolo a 210°-215° e non oltre sino a che un po' del prodotto diluito con acqua dà con nitrato di argento un precipitato non più giallo, ma bianco, oppure partendo dal pirofosfato di sodio che si trasforma nel sale di piombo corrispondente, da cui si mette in libertà l'acido pirofosforico procedendo come è indicato al n.° precedente.

52 Idrogeno arsenicale. - L'idrogeno arsenicale AsH_3 chiamato anche arsina, è un gas incoloro, di odore agliaceo, assai velenoso; nella sua preparazione è indispensabile operare con grande prudenza. Si può ottenerlo decomponendo l'arseniuro di calcio con acqua, oppure mescolato con idrogeno per azione di acido cloridrico o solforico diluito e zinco, alluminio, ecc. sopra un qualunque composto arsenicale, fatta eccezione per i solfuri. Come è noto dalla Chimica Generale si decompone nei suoi elementi sotto l'azione del calore; sui corpi freddi vicini i vapori di arsenico si condensano in un deposito brillante (specchio di arsenico).

53. Tricloruro di arsenico. - Liquido incoloro, fumante all'aria, bollente a 130° ma già volatile alla temperatura ordinaria; è molto velenoso. Si prepara riscaldando con le dovute precauzioni una miscela di anidride arseniosa, di cloruro sodico e di acido solforico concentrato, quest'ultimo in leggero eccesso:

$$As_2O_3 + 6\ NaCl + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2\ AsCl_3 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ H_2O$$

e raccogliendo il tricloruro che distilla in un recipiente raffreddato.

54. Trisolfuro di arsenico. - Costituisce il minerale orpimento e si ottiene come precipitato amorfo di color giallo oro trattando con idrogeno solforato una soluzione di acido arsenioso:

$$2\ H_3AsO_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6\ H_2O$$

preparata ad es. trattando un arsenito alcalino con acido cloridrico diluito od una soluzione di cloruro di arsenico. Ad es. si sciolgono a caldo 100 gr di anidride arseniosa in 300 gr di acido cloridrico concentrato mescolalo con 300 cm^3 di acqua e nella soluzione si fa passare una corrente di idrogeno solforato (vedi n. 18) sino a precipitazione completa. Si lascia in riposo per 24 ore, poi si filtra, si fava con acqua e si asciuga a temperatura moderata.

55. Tetrasolfuro di arsenico. - Ha la formula As_4S_4 che alcuni semplificano anche in As_2S_2 (bisolfuro di arsenico) e forma il minerale realgar o arsenico rosso; si presenta in cristallini prismatici di color rosso rubino. Viene preparato riscaldando in un crogiolo chiuso una miscela di 75 p. di arsenico metallico e 32 p. di zolfo.

56. Acido arsenico. - I. L'acido ortoarsenico H_3AsO_4 od arsenico ordinario si prepara ossidando l'anidride arseniosa con acido nitrico:

$$As_2O_3 + 4\ HNO_3 + H_2O \longrightarrow 2\ H_3AsO_4 + 4\ NO_2$$

Si introducono 30 gr di anidride arseniosa commerciale in polvere in un matraccio da 500 cm^3 collocato sotto una cappa a forte tiraggio e si aggiungono poco a poco 150 cm^3 di acido nitrico della densità di 1,35 circa. La reazione si inizia tosto ed è accompagnata dalla produzione di abbondanti vapori nitrosi. Quando rallenta si riscalda dolcemente ed allorché cessa lo sviluppo del biossido di azoto si travasa il liquido in una capsula di porcellana e si evapora su bagno di sabbia sino a consistenza sciropposa. Per raffreddamento l'acido arsenico si depone in cristalli prismatici incolori contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione, la quale si elimina per riscaldamento a 100°-110°; una temperatura più elevata determina la formazione parziale di acido piroarsenico e di acido metarsenico.

II. L'ossidazione dell'anidride arseniosa avviene meglio se si impiega acqua regia; si prendono ad es.:

anidride arseniosa	14 gr
acido cloridrico d. 1,20	11
acido nitrico d. 1,25	112

L'operazione si conduce in un pallone unito ad un refrigerante ascendente con l'aiuto non di un tappo di sughero, che verrebbe ben presto distrutto,

bensì con gesso cotto od un mastice di amianto e silicato sodico.

57. Antimonio. - I. Qualora si voglia preparare una piccola quantità di antimonio metallico si riscalda una miscela di solfuro di antimonio con ferro:

$$Sb_2S_3 + 3\ Fe \longrightarrow 2\ Sb + 3\ FeS$$

Si parte dal trisolfuro di antimonio naturale o stibina oppure da quello ottenuto artificialmente (vedi n. 62) che è puro. Ad es. si mescolano 160 gr di trisolfuro di antimonio polverizzato con 80 gr di limatura di ferro e 60 gr di carbonato sodico secco, il quale forma con il solfuro ferroso una scoria più leggera dell'antimonio fuso, per cui ne rallenta l'ossidazione. La miscela è introdotta in un crogiolo che si chiude con il coperchio e si riscalda al rosso. Dopo raffreddamento si esporta la scoria e si toglie il globulo di antimonio.

II. Si può anche riscaldare nel crogiolo una miscela intima di:

ossido di antimonio	100 gr
carbone di legna in polvere	15
carbonato sodico secco	8

Il carbone di legna può venir sostituito da zucchero oppure da amido.

58. Tricloruro di antimonio. - I. Lo si ottiene sciogliendo a caldo il trisolfuro di antimonio in acido cloridrico concentrato:

$$Sb_2S_3 + 6\ HCl \longrightarrow 2\ SbCl_3 + 3\ H_2S$$

Sotto una cappa di aspirazione si riscaldano in una capsula di porcellana 100 gr di trisolfuro di antimonio naturale (stibina) polverizzandolo o meglio del prodotto ottenuto per via chimica (vedi n. 62) con circa 500 cm^3 di acido cloridrico concentrato; quando cessa lo sviluppo dell'idrogeno solforato, si filtra su lana di vetro o su amianto e si evapora il filtrato sino a consistenza sciropposa. Si introduce il prodotto in una storta il cui collo penetra, senza l'aiuto di un tappo, in un palloncino mantenuto freddo per immersione in acqua. Per riscaldamento su bagno di sabbia distilla dapprima dell'acido cloridrico, poi una soluzione di cloruro di antimonio ed infine un liquido oleoso che subito si solidifica per raffreddamento; non appena questo gocciola dalla storta si toglie il palloncino e lo si sostituisce con una boccetta di vetro asciutta, ove il tricloruro di antimonio cristallizza. Talora nel

collo della storta si rapprende una certa quantità di tricloruro; poiché esso fonde a 72° lo si fa passare allo stato liquido riscaldando dolcemente il collo con una piccola fiamma.

II. Quando si parte dalla stibina si ottiene un prodotto di buona purezza procedendo come segue: 100 gr del minerale polverizzato si riscaldano con circa 500 cm^3 di acido cloridrico concentrato in una capsula di porcellana posta sopra un bagno di sabbia, aggiungendo di tanto in tanto a piccole porzioni 4-6 gr di clorato potassico avendo cura che il liquido non trabocchi. Quando tutto il solfuro di ammonio è disciolto si filtra su amianto raccogliendo il liquido in circa 2 1. di acqua; si determina la formazione di un precipitato bianco costituito da diversi ossicloruri. Si raccoglie tale precipitato sopra un filtro, lo si lava con acqua fredda, poi lo si trasporta in un pallone e lo si scioglie in circa 150 cm^3 di acido cloridrico concentrato riscaldando dolcemente. La soluzione del tricloruro di antimonio viene successivamente concentrata e distillata come e stato indicato sopra.

Il prodotto puro deve presentarsi in cristalli incolori, trasparenti, assai deliquescenti (va conservato in flaconi con tappo di sughero paraffinato); deposto sulla carta dà origine ad una macchia simile a quella lasciata dai grassi e per questa proprietà porta in commercio ancora l'antica denominazione di « burro di antimonio ».

59. Ossicloruro di antimonio. - L'acqua decompone il tricloruro di antimonio formando parecchi ossicloruri, tra cui quello avente la formula SbO.Cl che è chiamato cloruro di antimonile:

$$SbCl_3 + H_2O \longrightarrow SbOCl + 2\ HCl$$

La miscela di questi composti costituisce l'antica « polvere di Algarotti » adoperata una volta come emetico. Si ottiene di solito trattando 10 gr di tricloruro di antimonio con 50 cm^3 di acqua fredda; il precipitato è raccolto su un filtro ed asciugato rapidamente.

60. Pentacloruro di antimonio. - I. Adoperato come agente clorurante nelle sintesi organiche, il pentacloruro di antimonio si ottiene come liquido incoloro o lievemente giallognolo, fumante all'aria ed assai igroscopico, facendo passare una corrente di cloro secco sopra antimonio ridotto in polvere. L'apparecchio necessario per questa sintesi può essere costituito da un pallone da distillare asciutto chiuso da un tappo attraversato dal tubo adduttore del cloro che penetra sino oltre il collo; il tubo laterale del pallone si conduce, assicurandolo con un tappo, nel collo di un altro palloncino da distillare tenuto inclinato ed il cui tubo laterale si unisce ad una colonna di

Fresenius riempita di calce spenta asciutta destinata a fissare l'eccesso di cloro. Nel primo pallone si introducono 30 gr di antimonio ridotto in polvere fina e si fa arrivare la corrente di cloro. La reazione si inizia tosto e determina la formazione del pentacloruro di antimonio accompagnata da notevole sviluppo di calore. Si agita di tanto in tanto regolando l'arrivo del cloro in modo che la reazione non sia troppo violenta. Quando l'antimonio metallico è tutto trasformato, si arresta il passaggio del cloro e si distilla nel vuoto (a 50 mm. di pressione) altrimenti il pentacloruro si dissocia in tricloruro e cloro. Se non si dispone di una pompa per fare il vuoto si può rallentare alquanto la decomposizione distillando in corrente di cloro secco. Il liquido si conserva in recipienti chiusi con tappo di sughero paraffinato, poiché quello di vetro finisce per aderire tenacemente.

II. Si può ancora prepararlo in un apparecchio analogo a quello descritto precedentemente facendo reagire cloro secco sopra il tricloruro di antimonio:

$$SbCl_3 + Cl_2 \longrightarrow SbCl_5$$

La reazione avviene alla temperatura ordinaria.

61. Fluoruro di antimonio. - I. Il trifluoruro di antimonio SbF_3 adoperato in tintoria come mordente si ottiene sciogliendo a caldo l'ossido di antimonio in acido fluoridrico, evaporando poi dolcemente sino a che per raffreddamento il liquido si rapprende in una massa cristallina, deliquescente.

II. Si preferisce usarlo allo stato di fluoruro doppio di antimonio ed ammonio che non è deliquescente. Questo sale doppio si prepara sciogliendo a caldo 110 gr di ossido di antimonio in 100 gr di acido fluoridrico al 50% ed aggiungendo alla soluzione 13 gr di fosfato biammonico; per raffreddamento si hanno dei cristalli incolori mentre nelle acque madri rimane l'acido fosforico.

62. Trisolfuro di antimonio. - I. Allo stato amorfo come polvere rosso-aranciata si prepara trattando a caldo, a 80°-90°, con idrogeno solforato la soluzione acida di un composto dell'antimonio, ad es. una soluzione di tricloruro di antimonio in acido cloridrico diluito oppure in una soluzione concentrata di acido tartarico:

$$2\ SbCl_3 + 3H_2S \longrightarrow Sb_2S_3 + 6\ HCl$$

Il precipitato è raccolto, lavato con acqua e fatto asciugare a bassa temperatura. Portato per qualche tempo a 200° assume lo stato cristallino e di-

venta nero.

II. Si ottiene una idrosola di trisolfuro di antimonio facendo passare la corrente di idrogeno solforato in una soluzione di 0,2 gr di tartaro emetico in 100 cm^3 di acqua; risulta una soluzione colorata in giallo rossastro intenso che si purifica, per dialisi. È necessario evitare un gorgogliamento prolungato del gas solfidrico, poiché potrebbe occasionare la floculazione del solfuro disperso.

III. Allo stato cristallino, in prismi aghiformi grigio bluastri, aventi lucentezza metallica e facilmente fusibili (fondono alla fiamma di una candela), si ottiene fondendo in un crogiolo chiuso col coperchio una miscela intima di:

antimonio in polvere	125 gr
fiori di zolfo	50

Quando la massa è fusa si eleva ancora la temperatura per volatizzare l'eccesso di zolfo, poi si lascia raffreddare tenendo chiuso il crogiolo, si stacca il contenuto e lo si polverizza nel mortaio.

63. Kermes minerale. Con questo nome viene indicato un prodotto, già adoperato in medicina, costituito da trisolfuro di antimonio associato a piroantimoniati alcalini e ad altri composti ossigenati dell'antimonio; la sua composizione dipende dal modo di preparazione che può farsi per via umida o per via secca.

I. Il prodotto per via umida si ottiene facendo bollire per due ore 3 p. di trisolfuro di antimonio con 54 p. di carbonato sodico cristallizzato e 640 p. di acqua, agitando di tanto in tanto con una spatola di legno e sostituendo l'acqua che evapora; si filtra poi a caldo convogliando il filtrato in un vaso riscaldato per immersione in acqua calda. Lasciando raffreddare lentamente si depone una polvere leggera, di color rosso cupo vellutato, che dopo riposo per 24 ore, si raccoglie su di un filtro, si lava con acqua e si fa seccare in stufa a 30°-40°. Le acque madri possono servire per una nuova preparazione. Il prodotto va conservato al riparo dall'aria e dalla luce.

II. Il procedimento per via secca conduce ad un prodotto di color rosso sporco e meno puro del precedente; secondo le indicazioni date da Berzelius si fa fondere in un crogiolo una miscela formata da 30 p. di trisolfuro di antimonio e 80 p. di carbonato potassico, rimescolando con un bastoncino di ferro; la massa fusa si cola sopra una lastra di ferro e dopo raffreddamento si riduce nel mortaio in polvere fina. Questa si spappola in 1500 cm^3 di acqua e si fa bollire per circa un'ora sostituendo l'acqua che evapora. Si filtra poi a caldo; il liquido limpido fornisce il kermes minerale per raffreddamento.

64. Ossido di antimonio. - Il sesquiossido di antimonio Sb_2O_3 che si considera anche come anidride antimoniosa, si ottiene a seconda del modo di preparazione allo stato di cristalli aghiformi lucenti (fiori di antimonio) o di piccoli cristalli oppure allo stato di polvere bianca amorfa.

I. La prima forma si produce quando l'antimonio viene bruciato in una corrente di aria. Si pongono ad es. 10 gr di antimonio in una capsula di porcellana e la si ricopre con una capsula rovesciata di egual diametro nel cui centro è stato praticato un forellino mentre nel bordo sono stati fatti dei piccoli tagli allo scopo di permettere la penetrazione dell'aria. Si riscalda in modo da portare l'antimonio sopra il suo punto di fusione (630°), per cui esso si combina con l'ossigeno formando il sesquiossido, il quale sublima nella capsula superiore sotto la forma di cristalli prismatici od ottaedrici; questi ultimi sono tanto meno abbondanti quanto più facile è stata la penetrazione dell'aria nelle capsule.

II. Facendo agire a caldo sul tricloruro di antimonio (vedi n. 58) una soluzione di carbonato sodico precipita l'idrossido di antimonile SbO.OH o acido metaantimonioso:

$$2\ SbCl_3 + 3\ Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2\ SbO.OH + 6\ NaCl + 3\ CO_2$$

che riscaldato moderatamente fornisce il sesquiossido da cui deriva. Si deve evitare un sovrariscaldamento altrimenti prende origine il tetraossido Sb_2O_4, il quale si considera come un antimoniato di antimonio.

III. Mentre l'acido nitrico concentrato attacca l'antimonio trasformandolo in acido antimonico, quello diluito dà origine all'ossido:

$$2\ Sb + 2\ HNO_3 \longrightarrow Sb_2O_3 + 2\ NO + H_2O$$

Si fanno ad es. bollire 10 gr di antimonio in fina limatura con 40 gr di acido nitrico della densità 1,2 e circa 80 cm^3 di acqua; quando il residuo è omogeneamente bianco lo si raccoglie e lo si lava con acqua bollente sino ad eliminazione totale dell'acido nitrico. Si procede poscia al suo essiccamento.

65. Acido antimonico. L' acido ortoantimonico H_3SbO_4 si può preparare decomponendo con acqua il pentacloruro di antimonio, ma è più conveniente produrlo per ossidazione dell'antimonio con acido nitrico concentrato o meglio con una miscela di acido nitrico e di acido cloridrico. A tale scopo si trattano in un pallone 20 gr di antimonio polverizzato con 60 gr di acido nitrico concentrato e 20 gr di acido cloridrico pure concentrato; si

sviluppano dei copiosi fumi rossi di biossido di azoto per cui l'operazione va effettuata sotto una cappa e si depone una polvere gialla. Quando la reazione tende a rallentare si riscalda dolcemente sino a che tutto l'antimonio è stato trasformato. Si aggiungono allora 250-300 cm^3 di acqua, si raccoglie il precipitato e dopo lavaggio con acqua lo si asciuga all'aria.

Come è noto per riscaldamento a 100° l'acido antimonico si trasforma in acido piroantimonico (anidride esterna), mentre a 175° passa allo stato di acido metaantimonico (anidride interna).

66. Boro. - La modificazione allotropica amorfa, assai più facile a preparare di quella cristallina, costituisce una polvere bruna che brucia con viva fiamma a 700° ed è dotata di proprietà catalitiche. Lo si ottiene riducendo l'anidride borica (vedi n. 68) con sodio, magnesio o con alluminio, ma in conseguenza della grande affinità che il boro manifesta verso molti elementi, in particolare l'azoto, il prodotto è impuro.

Si mescolano con la maggior uniformità 70 gr di limatura di magnesio con 200 gr di anidride borica polverizzata; la miscela si introduce in un crogiolo di terra refrattaria che si riscalda al rosso in una muffola. Avviene una reazione assai viva accompagnata da forte sviluppo di calore:

$$B_2O_3 + 3\ Mg \longrightarrow 2\ B + 3\ MgO$$

A riduzione terminata si lascia raffreddare, si esporta la massa solidificata, la quale è esternamente nera e ricca di boruro di magnesio e di boruro di azoto, mentre nell'interno è colorata in bruno. Si raccoglie con cura questa parte interna, la si polverizza nel mortaio e la si fa bollire per qualche tempo con acido cloridrico molto diluito per allontanare l'anidride borica ed il boruro di magnesio; il trattamento con acido cloridrico deve essere ripetuto più volte. Si lava in seguito con acqua, poi con una soluzione bollente di potassa caustica al 10% ed infine nuovamente con acqua. Il prodotto finale contiene dal 90 al 95% di boro.

67. Fluoruro di boro. - Il fluoruro di boro BF_3 che trova impiego nelle sintesi organiche, è un gas incoloro, d'odore piccante, che fuma all'aria essendo decomposto dall'umidità in acido borico, acido fluoridrico ed acido fluoborico. Lo si ottiene trattando l'anidride borica con acido fluoridrico:

$$B_2O_3 + 6\ HF \longrightarrow 2\ BF_3 + 3\ H_2O$$

che può essere impiegato allo stato nascente. A tale effetto si riscalda a 150°-160° in un bagno di olio minerale entro una storta di piombo una mi-

scela di 1 p. di anidride borica polverizzata e 2 p. di fluoruro di calcio con 12 p. di acido solforico concentrato. Il gas si raccoglie sul mercurio.

68. Anidride borica. - Indicata anche con il nome di « acido borico vetroso o fuso », l'anidride borica B_2O_3 costituisce una sostanza vetrosa bianca che riscaldata verso i 600° assume lo stato plastico e può essere foggiata a piacere ed anche tirata in fili molto sottili; colata in olio freddo si rapprende in gocce terminanti con corta coda che hanno il medesimo comportamento delle « lagrime bataviche » ottenute con il vetro ordinario, vale a dire non si rompono se si battono con il martello sulla parte sferica, mentre si riducono immediatamente in polvere quando con le mani si spezza l'estremità della coda. La preparazione dell'anidride borica è assai semplice poiché basta riscaldare al rosso l'acido borico:

$$2\ H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3\ H_2O$$

il quale rigonfia, schiumeggia e finisce per fondere in un liquido denso che è appunto costituito dall'anidride borica. Questa va conservata al riparo dell'aria poiché a contatto di questa diventa bianca, opaca e fissando l'umidità passa allo stato di acido borico.

69. Acido borico. - L'acido borico ordinario H_3BO_3 od acido ortoborico si trova con facilità in commercio. Volendolo preparare in piccola quantità si decompone con acido cloridrico, solforico o nitrico una soluzione acquosa di borace (vedi n. 143):

$$Na_2B_4O_7 + 2\ HCl + 5\ H_2O \longrightarrow 4\ H_3BO_3 + 2\ NaCl$$

Si preferisce far uso di acido nitrico perché il nitrato di sodio che si forma nella reazione è più solubile in acqua del cloruro e del solfato e si allontana quindi con maggior facilità dall'acido borico precipitato. Si sciolgono ad es. 100 gr di borace in 300 cm^3 di acqua bollente ed alla soluzione, resa limpida per filtrazione se occorre, si aggiunge un leggero eccesso, circa 11 cm^3, di acido nitrico della densità 1,18. Per raffreddamento l'acido borico cristallizza; lo si raccoglie, lo si lava con poca acqua fredda e lo si fa ricristallizzare dall'acqua bollente. Lo si fa asciugare all'aria o ad una temperatura non superiore a 60°-70°.

Come è noto l'acido borico a 170° perde una molecola di acqua e si trasforma in acido metaborico HBO_2, mentre a 150° dà acido tetraborico $H_2B_4O_7$.

70. Acido fluoborico. - Questo acido della formula HBF_4 si prepara allo stato di soluzione acquosa sciogliendo, a piccole porzioni per volta, dell'acido borico in acido fluoridrico:

$$H_3BO_3 + 4\ HF \longrightarrow HBF_4 + 3\ H_2O$$

La soluzione si concentra sino a che cominciano a svilupparsi dei fumi bianchi ed il liquido appare sciropposo; lo si lascia allora raffreddare in un essiccatore ad acido solforico.

71. Carbone animale. - La preparazione in piccolo del carbone animale non è molto conveniente, tuttavia indichiamo il modo di realizzarla. In una storta di materiale ceramico o di ferro della capacità di circa 500 cm^3 si introducono delle ossa sgrassate e ridotte in piccoli pezzi, poi si adatta al collo mediante un tappo un tubo di vetro piuttosto largo, della lunghezza di 50 cm, la cui estremità libera si fa penetrare in una bottiglia di Woulf a due colli. L'altra apertura di questa bottiglia si chiude con un tappo attraversato da un semplice tubo diritto aperto alle estremità. Si colloca la storta sopra un fornello e la bottiglia di Woulf in un bagno di acqua. Sotto l'azione del calore le sostanze organiche delle ossa si decompongono: prendono origine dei prodotti volatili, i quali si condensano in parte nella bottiglia formando un liquido oleoso, nerastro (olio animale di Dippel), mentre il rimanente, d'odoro assai ingrato, sfugge per il tubo aperto; lo si accende all'orificio del tubo per evitare la diffusione dell'odore. Quando cessa lo sviluppo dei gas si lascia raffreddare la storta senza aprirla onde evitare che l'aria arrivando sul residuo carbonioso ancora rovente ne determini la combustione. Quando il tutto è freddo, si toglie il residuo nero costituito dal carbone animale mescolato con le sostanze minerali delle ossa (fosfato tricalcico, carbonato e fluoruro di calcio, ecc.).

Per ottenere il « carbone animale lavato », cioè privato delle sostanze minerali, lo si lascia per 12-24 ore a contatto con circa 5 volte il suo peso di acido cloridrico diluito (1 p. di acido concentrato e 5 p. di acqua), poi lo si lava ripetutamente in acqua calda ed infine si essicca a temperatura inferiore ai 100°.

72. Carboni vegetali. - Esistono molte varietà di carboni vegetali, ma ci limitiamo a considerare le seguenti:

I. Si introducono in un crogiolo di argilla dei frammenti di legno dolce non resinoso, principalmente di pioppo, di salice o di tiglio, oppure di canapoli, di ramoscelli di fusaggine, di tralci di viti, ecc. od ancora dei ca-

scami di origine vegetale quali tutoli di granoturco, gusci di noci, di mandorle, di nocciole, di noci di cocco, ecc., si riempiono i vuoti con della polvere di carbone proveniente da una preparazione antecedente, si chiude poi bene il crogiolo con il suo coperchio e si riscalda al rosso per circa un'ora. Dopo raffreddamento si apre il crogiolo, si tolgono i pezzi di carbone che si macinano conservando la polvere in un barattolo chiuso. Il carbone prende un colore nero migliore e diventa più duro se si sottopone ad una nuova calcinazione.

II. A. Il « carbone di zucchero » si prepara riscaldando lentamente dello zucchero; esso rigonfia, sviluppa acqua e gas combustibile e lascia come residuo un carbone leggero, quasi privo di sostanze minerali, che per calcinazione in crogiolo chiuso assume un color nero profondo e diventa molto duro.

B. Si può ottenerlo anche trattando lo zucchero con acido solforico concentrato; il residuo carbonioso risultante si lava con acqua bollente, poi con una soluzione diluita di soda, indi nuovamente con acqua calda sino a reazione neutra e se occorre si sottopone ad una calcinazione.

III. Un « carbone attivato » dotato di buon potere decolorante ed adsorbente si prepara nel modo che segue: si inumidisce leggermente della segatura di legno dolce con una soluzione di cloruro di zinco al 50%, poi la si fa asciugare in stufa ed in seguito si introduce in un crogiolo che dopo esser chiuso si porta a 600°-700°. Il residuo carbonioso si lava con acido cloridrico diluito caldo, poi si neutralizza facendolo bollire con una soluzione di carbonato sodico, si torna a lavarlo con acqua ed infine lo si riscalda per alcuni minuti in crogiolo chiuso ad una temperatura compresa fra 500° e 600°.

73. Ossido di carbonio. - Questo composto è dotato di proprietà tossiche molto pronunciate ed è quindi necessario prendere tutte le precauzioni per evitare che esso si spanda nell'ambiente; inoltre non si deve dimenticare che è infiammabile e capace di formare con l'aria delle miscele esplosive.

I. Il procedimento più comodo per la preparazione dell'ossido di carbonio consiste nel riscaldare con acido solforico concentralo alcuni acidi organici, come il formico, l'ossalico, il tartarico, il citrico, ecc.

Impiegando l'acido formico del commercio a 85% nel solito apparecchio per lo sviluppo dei gas si pone dell'acido solforico a 80% (d. 1,73), lo si porta all'ebollizione e quando questa è stata raggiunta si fa scendere poco a poco attraverso il tubo ad imbuto l'acido formico; l'ossido di carbonio che si svolge secondo la reazione:

$$H.COOH \longrightarrow CO + H_2O$$

si lava con una soluzione di soda caustica per trattenere le goccioline di acido solforico trascinate.

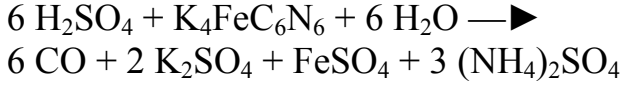
Se si parte da acido ossalico siccome nella sua decomposizione si forma pure dell'anidride carbonica:

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

è necessario far passare i gas in due o più bottiglie di lavaggio contenenti una soluzione di soda o potassa caustica per fissare l'anidride carbonica. Si introducono nel pallone 30-35 gr di acido ossalico cristallizzato e 100 cm^3 di acido solforico concentrato e si porta gradatamente all'ebollizione.

Con l'acido citrico si impiega un pallone di notevole capacità perché la massa rigonfia molto durante la reazione. Ad es. in un pallone da 5 1. si introducono 500 gr di acido citrico disidratato a 150° e circa 550 cm^3 di acido solforico monoidrato e si riscalda a bagnomaria moderando il rigonfiamento del prodotto con una agitazione; i gas sviluppati vanno lavati nelle bottiglie contenenti l'alcale caustico. Se il riscaldamento è ben regolato e quindi il volume dei gas non è grande il gas non assorbito dalle soluzioni alcaline è quasi privo di anidride carbonica. Il residuo nella storta contiene l'acido acetondicarbonico.

II. Si ottiene uno sviluppo regolare di ossido di carbonio decomponendo il ferrocianuro potassico (vedi n. 109) con acido solforico concentrato:



$$6\,H_2SO_4 + K_4FeC_6N_6 + 6\,H_2O \longrightarrow$$
$$6\,CO + 2\,K_2SO_4 + FeSO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4$$

A tale scopo in un pallone della capacità di un 1. si introducono 20 gr di ferrocianuro potassico polverizzato e 100 cm^3 di acido solforico concentrato; si riscalda moderatamente sia per evitare la produzione eccessiva di schiuma, sia per impedire che l'acido solforico venga ridotto in anidride solforosa. L'ossido di carbonio si lava poi con la soluzione di soda o potassa caustica.

III. In alcuni casi conviene procedere per via secca riscaldando fortemente una miscela di 3 p. di carbonato di calcio e 1 p. di polvere di zinco; l'anidride carbonica che si sviluppa nella decomposizione del carbonato è ridotta dallo zinco in ossido di carbonio.

74. Anidride carbonica. - L'anidride carbonica CO_2, indicata comunemente con il nome di acido carbonico, si trova in commercio allo stato liquido in bombole che ne contendono di solito 8 kg. pari a 4000 1. di gas alla temperatura e pressione ordinarie ed anche allo stato solido, il così detto

« ghiaccio secco », compresso in pani di vario peso. Queste forme commerciale sono d'impiego assai comodo; non avendole a disposizione si applicherà uno dei metodi seguenti:

I. Si decompone un carbonato metallico con acido cloridrico o solforico diluito, operando in uno dei tanti apparecchi usati per lo sviluppo dei gas, come quelli di Kipp, di Deville, ecc. (vedi n. 1). Generalmente si impiegano dei rottami di marmo su cui agisce dell'acido cloridrico commerciale diluito con egual volume di acqua:

$$CaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Impiegando acido solforico lo sviluppo dell'anidride carbonica è più lento poiché il solfato di calcio che prende origine depositandosi sui pezzi di marmo ne rallenta l'attacco ulteriore.

Il marmo può essere vantaggiosamente sostituito da dolomite (carbonato doppio di calcio e di magnesio) oppure da magnesite (carbonato di magnesio naturale). Ricorrendo al carbonato od al bicarbonato di sodio è necessario far uso di una soluzione acida più diluita altrimenti l'anidride carbonica si sviluppa troppo rapidamente con una produzione eccessiva di schiuma, la quale può anche traboccare dal recipiente.

L'anidride carbonica va lavata facendola gorgogliare in acqua; se occorre disseccarla la si obbliga a passare al traverso a cloruro di calcio fuso.

II. La calcinazione dei carbonati metallici, in particolare di quelli di calcio, di magnesio, di piombo, di rame, ecc. è pure applicata per ottenere anidride carbonica; la si effettua riscaldando questi carbonati in una storta al cui collo si innesta un tubo adduttore del gas che si svolge non appena la temperatura ha raggiunto il valore corrispondente a quella di trasformazione del carbonato.

III. Si può anche riscaldare il bicarbonato di sodio verso i 300° (vedi n. 147):

$$2\ NaHCO_2 \longrightarrow CO_2, + Na_2CO_3 + H_2O$$

Riscaldando cautamente sino a fusione una miscela formata da 1 p. di bicarbonato sodico e 3 p. di bicromato potassico si ottiene una corrente regolare di anidride carbonica molto pura.

75. Cloruro di carbonile. - Il cloruro di carbonile $COCl_2$, chiamato anche fosgene o ossicloruro di carbonio è alla temperatura ordinaria un gas incoloro, lagrimogeno ed assai tossico, che a circa 8° si condensa in un liquido incoloro del peso specifico 1,42; un litro di fosgene liquefatto a 0° e 760 mm. fornisce 227 1. di gas.

I. Si può prepararlo per sintesi diretta esponendo alla luce solare una miscela di cloro e di ossido di carbonio o facendo passare tale miscela, contenente un leggero eccesso di cloro, circa il 3% in più del teorico, su carbone animale in granuli riscaldato a 125°-150°. È però necessario che l'ossido di carbonio sia puro, per cui questo metodo è di applicazione poco pratica nei laboratori chimici.

11. Più comodo è quello basato sopra l'azione dell'anidride solforica sul tetracloruro di carbonio:

$$CCl_4 + 2\ SO_3 \longrightarrow COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

Si prende a tale scopo un pallone della capacità di 30 cm^3 e lo si collega mediante un pezzo di tubo di gomma od un mastice di amianto e silicato sodico (il sughero è rapidamente attaccato) ad un refrigerante verticale, alla cui estremità superiore si applicano una piccola boccia a rubinetto ed un tubo di sviluppo del gas, unito a sua volta ad una boccia di lavaggio contenente dell'acido solforico concentrato per un'altezza di 2-3 cm. Questa boccia di lavaggio è immersa in un recipiente contenente dell'acqua fredda ed è unita ad un tubo ad U immerso in una miscela frigorifera. Si introducono nel pallone 100 cm^3 di tetracloruro di carbonio e nella boccia a rubinetto 120 cm^3, di acido solforico fumante a 80% di anidride solforica; si riscalda dolcemente e si lascia cadere goccia a goccia l'acido solforico fumante, il quale si trova così in intimo contatto con i vapori di tetracloruro di carbonio che salgono per condensarsi nel refrigerante. Il cloruro di carbonile si condensa nel tubo ad U, dopo essersi lavato nell'acido solforico. La resa raggiunge il 90% del teorico.

Volendolo conservare, lo si travasa rapidamente in una bottiglietta di vetro a lungo collo tenuta anch'essa nella miscela frigorifera, che poi si chiude alla fiamma senza toglierla da detta miscela.

76. Solfuro di carbonio. - La preparazione in laboratorio di questo composto non presenta difficoltà; tuttavia debbono essere prese molte precauzioni poiché il solfuro di carbonio CS_2 è un liquido assai volatile (bolle a 46°,5) ed i suoi vapori sono facilmente infiammabili e velenosi; essendo piuttosto densi i vapori si allargano verso il basso e possono raggiungere delle fiamme anche distanti.

L'apparecchio utilizzato nella produzione di piccole quantità di solfuro di carbonio è costruito nel modo seguente: si prende un tubo di porcellana o di ferro lungo 50-60 cm e del diametro di 3-4 cm, che si chiude ad una estremità con un tappo di sughero; lo si riempie in seguito di carbone di legna ridotto in piccoli pezzi e lo si colloca in un fornello tenendolo alquanto

inclinato dall'alto verso il basso. L'estremità inferiore del tubo si unisce con del gesso ad un'allunga o ad un grosso tubo di vetro che poi si collega ad una bottiglia di Woulf a due colli immersa in acqua fredda. Nell'altro collo di questa bottiglia si fa passare un refrigerante per condensare i vapori di solfuro di carbonio che non si sono liquefatti nella bottiglia.

Si riscalda il tubo al rosso e dopo aver tolto il tappo di sughero si fanno penetrare nell'interno alcuni gr di zolfo in pezzi; poiché il tubo è caldo anche nella parte non riscaldata direttamente, lo zolfo fonde e colando verso il basso viene a contatto con il carbone rovente con il quale reagisce; il solfuro di carbonio si raccoglie nella bottiglia di Woulf. Nell'allunga si ferma lo zolfo che non si è combinato. Di tanto in tanto si apre il tubo per introdurre nuove quantità di zolfo.

Il solfuro di carbonio condensato si purifica distillandolo su bagnomaria dopo averlo lasciato per 24 ore a contatto di 0,5% di acetato di piombo o di cloruro mercurico in polvere fina.

77. Cianogeno. - Il cianogeno C_2N_2, o più esattamente il dicianogeno ([1]) è un gas incoloro, d'odore aromatico, assai velenoso, che si prepara in laboratorio riscaldando in soluzione acquosa il solfato di rame con cianuro potassico:

$$2\ CuSO_4 + 4\ KCN \longrightarrow C_2N_2 + 2\ CuCN + 2\ K_2SO_4$$

Si forma dapprima del cianuro rameico che si decompone tosto in cianuro rameoso liberando il dicianogeno.

In un pallone della capacità di 500 cm^3 al quale sono stati adattati un imbuto a rubinetto ed un tubo di sviluppo per gas, si introduce una soluzione satura a caldo di solfato di rame e riscaldando dolcemente si lascia cadere goccia a goccia mediante l'imbuto a rubinetto una soluzione di cianuro potassico al 15%. Lo sviluppo del dicianogeno avviene subito ed è accompagnato da una viva effervescenza. Lo si raccoglie in una campanella di vetro piena di acqua e capovolta in un bagno di acqua, in cui però esso si scioglie alquanto.

78. Acido cianidrico. - L'acido cianidrico HCN oppure HCy, chiamato anche acido prussico, è allo stato puro un liquido incolore, bollente a 26°,5, dall' odore di mandorle amare, miscibile con l'acqua in tutte le proporzioni:

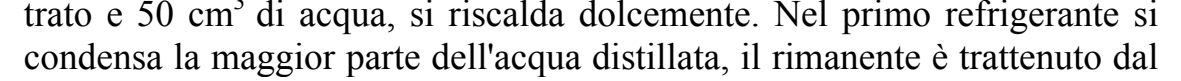
[1] Come è noto il gruppo cianogeno — CN si usa rappresentare anche con il simbolo Cy.

è molto tossico. Si prepara trattando il cianuro di potassio o di sodio con acido solforico diluito oppure decomponendo a caldo il ferrocianuro di potassio (vedi n. 109) con acido solforico:

$$2\ K_4FeCy_6 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 6\ HCy + 3\ K_2SO_4 + K_2Fe.FeCy_6$$

Si forma contemporaneamente del solfato potassico e del ferrocianuro ferrosopotassico. Viene impiegato un apparecchio formato da un pallone unito a un piccolo refrigerante e successivamente a due colonne di Fresenius contenenti del cloruro di calcio fuso; nel refrigerante circola acqua riscaldata a 35°-40° e le due colonne sono immerse in un bagno di acqua riscaldata alla medesima temperatura. All'ultima colonna fa seguito un refrigerante piuttosto lungo e ben raffreddato. Dopo aver introdotto nel pallone 50 gr di ferrocianuro potassico macinato, 35 gr di acido solforico concentrato e 50 cm^3 di acqua, si riscalda dolcemente. Nel primo refrigerante si condensa la maggior parte dell'acqua distillata, il rimanente è trattenuto dal cloruro di calcio. L'acido cianidrico si condensa nel lungo refrigerante e si raccoglie in un recipiente tenuto freddo mediante una miscela di ghiaccio e sale. Si rettifica poi il liquido sopra un po' di anidride fosforica per allontanare le piccole quantità di acqua ancora presenti.

79. Silicio. - I. La forma allotropica amorfa di questo elemento si ottiene in piccola quantità riducendo la silice con magnesio:



$$SiO_2 + 2\ Mg \longrightarrow Si + 2\ MgO$$

Si mescolano intimamente 60 gr di sabbia quarzifera fina secca con 48 gr di polvere di magnesio e dopo aver introdotta la miscela in una ciotola di ferro si riscalda questa al rosso con una buona lampada da soffieria; quando la massa ha raggiunto tale temperatura si spinge ancora il riscaldamento su una porzione di essa affinché si inizi la reazione, che in breve si estende a tutta la massa. Si toglie poscia il prodotto dalla ciotola e lo si tratta con acido cloridrico diluito con il doppio del suo volume di acqua allo scopo di sciogliere l'ossido di magnesio, si sviluppa contemporaneamente un po' di idruro di silicio che si accende spontaneamente all'aria (vedi n. 80). Rimane come residuo del silicio assieme a sabbia indecomposta, la quale non reca danno quando il silicio è utilizzato nella preparazione di alcuni suoi derivati.

IL La modificazione cristallina, che si presenta in lamelle grigio nere a lucentezza metallica, simili alla grafite, si può ottenere sciogliendo il silicio amorfo in zinco od in alluminio fuso e poi allontanando questo metallo per

trattamento con acido cloridrico. L'operazione si realizza in una sola fase procedendo nel modo che segue: si mescolano con cura 66 gr di alluminio in polvere, 180 p. di sabbia quarzifera e 288 p. di fiori di zolfo, si introduce la miscela in un crogiolo di terra refrattaria che poi si porta al rosso chiaro. A questo punto si lascia cadere un po' di magnesio sulla massa che entra subito in reazione. Quando essa è terminata si toglie il crogiolo dal forno, lo si lascia raffreddare alquanto e lo si immerge in un bagno di acqua. Tosto si produce una viva reazione che provoca quasi sempre la rottura del crogiolo. Si tolgono allora i suoi pezzi e si aggiunge un leggero eccesso di acido cloridrico; come residuo di questo trattamento rimane il silicio cristallizzato, talora associato a delle piccole quantità di allumina che non è stata disciolta dall'acido a causa dell'alta temperatura a cui è stata esportata. Le pagliette di silicio possono però essere separate a mano.

80. Idruri di silicio. - Sono note diverse combinazioni del silicio con l'idrogeno, fra le quali presenta un certo interesse l'idruro corrispondente alla formula SiH_4 indicato con il nome di silicometano; è un gas incoloro, che brucia con fiamma luminosa dando dei fiocchi bianchi leggeri di anidride silicica. Lo si ottiene decomponendo con acido cloridrico il siliciuro di magnesio (vedi n. 210). Poiché contemporaneamente si forma una piccola quantità dell'idruro Si_2H_6 o silicoetano, il quale si infiamma spontaneamente a contatto dell'aria, anche il silicometano brucia; si producono in condizioni di quiete nell'aria ambiente degli anelli di fumo bianco che ricordano quelli prodotti dall'idrogeno fosforato (vedi n. 46).

La decomposizione del siliciuro di magnesio si può compiere in un matraccio chiuso da un tappo a due fori; in uno si fa passare il tubo di sviluppo del gas, piuttosto largo, che si fa pescare in una bacinella piena di acqua, nell'altro si introduce un tubo ad imbuto che giunge sino al fondo del recipiente. Dopo aver posto nel pallone la quantità opportuna di siliciuro di magnesio si riempie il pallone ed il tubo di lavaggio di acqua che va fatta bollire affinché l'aria disciolta sia allontanata. Si fa poi arrivare poco a poco dal tubo ad imbuto dell'acido cloridrico concentrato evitando di far penetrare contemporaneamente dell'aria, altrimenti l'idruro di silicio può accendersi, con esplosione, nel pallone.

81. Tetracloruro di silicio. - Per la preparazione del tetracloruro di silicio $SiCl_4$ si parte dal silicio amorfo (vedi n. 79) oppure dal silicio tecnico, lega di ferro e silicio contenente dal 90 al 97% di silicio, che va polverizzato. Si riempie di uno di questi prodotti, preventivamente essiccato per riscaldamento a 120°, un tubo di vetro poco fusibile del diametro di 2 cm (tubo per combustioni) anch'esso perfettamente secco che si colloca oriz-

zontalmente in un fornello a più fiamme (forno per combustioni); si unisce poi ad una delle estremità un apparecchio che fornisce cloro secco ed all'altra estremità si adatta un grosso tubo ad U tenuto immerso in una miscela di ghiaccio e sale. È bene che l'estremità libera del tubo ad U sia collegata ad una boccia contenente una soluzione di soda caustica onde fissare il cloro che non ha reagito. Si riscalda in modo da raggiungere i 300^c e si fa passare una lenta corrente di cloro. Il tetracloruro di silicio si raccoglie condensato nel tubo raffreddato. Quando tutto il silicio ha reagito (la reazione nelle condizioni descritte è poco rapida) si travasa il liquido in un palloncino perfettamente secco e si distilla su bagnomaria raccogliendo la frazione che passa fra 56° e 59°, la quale contiene il tetracloruro di silicio (punto di ebollizione 58°). La frazione successiva bollente fra 145° e 146° contiene l'esacloruro di silicio.

Questi due composti vanno conservati in flaconi chiusi con tappo di sughero o di gomma ed al riparo dalla umidità, poiché l'acqua li decompone immediatamente con formazione di acido silicico.

82. Fluoruro di Silicio. - Il fluoruro di silicio SiF_4 gas incoloro, fumante all'aria umida, si prepara facendo agire acido fluoridrico su silice (sabbia silicea) o sui silicati (vetro pesto, ecc.); si preferisce trattare a caldo

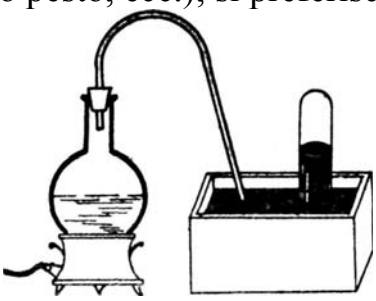


Fig. 7. - Apparecchio per la preparazione del fluoruro di silicio.

con acido solforico concentrato una miscela di fluoruro di calcio e di silice. La reazione si compie in una storta di ghisa oppure in un pallone di vetro della capacità di 250 cm^3 a cui si adattano mediante un tappo di sughero un tubo a sviluppo piegato opportunamente terminante sotto una campana ripiena di mercurio capovolta in un bagno dello stesso metallo ed un tubo ad imbuto attraverso il quale si fa arrivare l'acido solforico. È necessario che l'apparecchio sia ben secco altrimenti il fluoruro di silicio si decompone (vedi n.° seguente).

Si introduce nel pallone una miscela di 15 gr di fluoruro di calcio in polvere ed altrettanto di vetro macinato o di sabbia silicea e si versano su di essa circa 100 cm^3 di acido solforico concentrato, il quale deve essere in eccesso onde fissare l'acqua che si svolge nella reazione:

$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$

Riscaldando l'acido solforico reagisce con il fluoruro di calcio mettendo in libertà acido fluoridrico, il quale reagisce subito con l'anidride silicica dando origine al fluoruro di silicio.

83. Acido fluosilicico. - Il fluoruro di silicio si decompone immediatamente a contatto dell'acqua dando origine ad acido fluosilicico H_2SiF_6 che rimane sciolto nell'acqua ed acido silicico gelatinoso secondo la reazione:

$$3\ SiF_4 + 4\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2SiF_6 + H_4SiO_4$$

Per la preparazione dell'acido fluosilicico si procede come è indicato per il fluoruro di silicio, soltanto il tubo di sviluppo si fa penetrare sino al fondo di un cilindro di vetro contenente uno strato di mercurio dell'altezza di qualche cm e dell'acqua fredda; in questo modo ogni bolla di fluoruro di silicio gorgoglia attraversando il mercurio e non vi è pericolo che il tubo di sviluppo venga ostruito dall'acido silicico gelatinoso. Quando cessa lo sviluppo del gas si separa mediante un imbuto a rubinetto il mercurio dalla poltiglia gelatinosa e si sottopone poi questa alla filtrazione per isolare l'acido silicico. Si ottiene così una soluzione di acido fluosilicico che si può concentrare in una capsula; la concentrazione normale è del 27% corrispondente al peso specifico 1,262.

84. Anidride silicica. - I. L'anidride silicica SiO_2, (silice, biossido di silicio) si trova abbondantemente in natura tanto cristallizzata che amorfa, per cui la si prepara di rado artificialmente. A tale scopo si disidrata per calcinazione l'acido silicico gelatinoso che si ottiene nella preparazione dell'acido fluosilicico oppure decomponendo con acido cloridrico o nitrico una soluzione di silicato sodico.

Se si impiega un eccesso di acido cloridrico l'acido silicico gelatinoso rimane in soluzione colloidale; il cloruro di sodio e l'acido minerale eccedente si eliminano per dialisi. Così ad es. in 100 cm^3 di acido cloridrico decinormale si introducono, sotto agitazione energica, circa 10 cm^3 di silicato sodico al 5% avendo cura di mantenere acida la miscela delle due soluzioni; a tale scopo si aggiungono al silicato alcalino alcune gocce di fenolftaleina che lo colorano in rosso violaceo. Tale colorazione deve scomparire quando la soluzione si è mescolata con l'acido cloridrico.

Per ottenere l'idrogelo silicico si impiega una soluzione di silicato sodico più concentrata e la si tiene in leggero eccesso: l'acido silicico si separa come massa amorfa trasparente, che diventa poco a poco opaca in conse-

guenza di una parziale disidratazione, la quale si accentua, lentamente quando il prodotto è lasciato all'aria, sino a renderlo friabile.

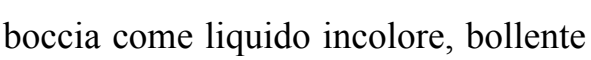
II. Una buona precipitazione di silice gelatinosa si ha anche decomponendo il silicato sodico con cloruro ammonico. Si diluiscono 45 cm^3 di soluzione di silicato sodico commerciale in circa 700 cm^3 di acqua e si aggiungono 120 cm^3 di soluzione di cloruro ammonico satura a freddo; dopo riposo per parecchie ore il liquido si è mutato in una massa gelatinosa bianca che si raccoglie per filtrazione e dopo lavaggio si disidrata per riscaldamento prolungalo ad alta temperatura.

III.Il gelo di silice, varietà di silice idrata avente la proprietà di adsorbire i vapori di acqua, di benzina, di alcol e di altri solventi e per tale comportamento molto impiegata nell'industria (ove è usata anche come supporlo di catalizzatori minerali), si ottiene raccogliendo l'idrogelo di acido silicico, lavandolo con acqua distillata sino ad eliminazione dei composti solubili trattenuti, essiccandolo lentamente a bassa temperatura sino a che contiene solo più il 40% di acqua e poi riscaldandolo gradatamente sino a 600° in una corrente di aria secca in modo da mantenere nella massa la struttura microscopica. A temperatura superiore perde completamente la capacità adsorbente.

85. Biossido di titanio. - Accenniamo brevemente alla preparazione del biossido di titanio TiO_2 dal ferro-titanio commerciale. Si comincia a riscaldare all'aria per qualche tempo della limatura della lega posta sopra una lastra di ferro, rimuovendola di tanto in tanto: dopo raffreddamento la si disaggrega riscaldandola fortemente in una capsula di platino o di ghisa silicea con una miscela di fluoruro di sodio e di bisolfato di sodio. Si riprende il residuo con acqua bollente, si filtra, si fa passare nel filtrato dell'anidride solforosa per ridurre il solfato ferrico in solfato ferroso e quando la riduzione è terminata si fa bollire a lungo sostituendo l'acqua che evapora. In queste condizioni il titanato di sodio che si è formato nella disaggregazione si idrolizza liberando acido metatitanico $TiO.(OH)_2$, insolubile, il quale è raccolto, lavato e calcinato per trasformarlo in biossido.

86. Tetracloruro di titanio. - Si prepara una pasta densa con 15 gr di biossido di titanio, 5 gr di polvere di carbone di legna e la quantità necessaria di salda di amido, si foggia la pasta in piccole biglie che dopo essiccamento si introducono in un tubo di grès posto sopra un fornello a più fiamme; l'estremità di sinistra del tubo si collega ad un apparecchio in cui si produce una corrente regolare di cloro secco, mentre l'estremità opposta si unisce ad un lungo tubo di vetro terminante in una boccia collettrice. I collegamenti si fanno tutti con amianto e silicato sodico. Si porta il tubo di

grès a 300°-400° facendo passare il cloro: il tetracloruro di titanio che si forma:



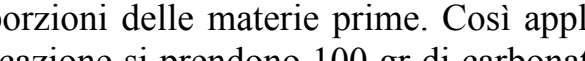
$$TiO_2 + 2\ C + 2\ Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2\ CO$$

si raccoglie nella boccia come liquido incolore, bollente a 136°,5, fumante all'aria, che si rettifica per distillazione.

87. Tricloruro di titanio. - Il tricloruro di titanio si ottiene riducendo il tetracloruro di titanio addizionato di acido cloridrico con zinco metallico; dalla soluzione si separa in cristalli violetti esaidrati. La resa è limitata perché lo ioduro di titanio $TiCI_2$ si altera facilmente.

88. Idrossido di potassio. - I. Indicato comunemente con i nomi di idrato potassico e di potassa caustica lo si può preparare in piccolo con i metodi chimici descritti per l'idrossido di sodio (vedi n. 113), modificando opportunamente le proporzioni delle materie prime. Così applicando il procedimento per caustificazione si prendono 100 gr di carbonato potassico, 42 gr di calce viva e 1200 cm di acqua.

11. Partendo da solfato di potassio si ottiene dell'idrossido di potassio sciogliendone ad es. 100 gr in acqua bollente e aggiungendo poco a poco una soluzione di 160 gr di idrossido di bario cristallizzato pure in acqua bollente evitando un eccesso dei due composti:



$$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow 2\ KOH + BaSO_4$$

Si lascia in riposo per qualche tempo a caldo onde facilitare l'agglomerazione delle particelle di solfato di bario e rendere più facile le la sua separazione, poi si sifona il liquido limpido e lo si concentra in una capsula di nichel o di argento ed eventualmente lo si tira a secco per poi fondere il prodotto secco e colarlo in una lingottiera di argento.

89. Cloruro potassico. I. Il prodotto commerciale adoperato ad es. come concime contiene una notevole quantità di sostanze estranee; lo si purifica mediante ripetute cristallizzazioni. A tale scopo lo si scioglie in acqua e la soluzione, filtrata se non è limpida, si evapora in una capsula di porcellana sino a che possiede alla ebollizione il peso specifico 1,26 (la sua temperatura di ebollizione è allora vicina ai 107°). Per raffreddamento il cloruro potassico cristallizza: si raccolgono i cristalli, si lavano con un po' di acqua fredda per allontanare le acque madri aderenti (in queste si concentrano i cloruri di magnesio e di sodio che costituiscono la più gran parte delle so-

stanze estranee) e si ritornano a sciogliere in acqua bollente ripetendo la cristallizzazione. Quando essi hanno raggiunto il grado di purezza desiderato si fanno asciugare all'aria.

II. Cloruro potassico di purezza elevata si prepara decomponendo il carbonato potassico puro con acido cloridrico oppure neutralizzando esattamente una soluzione di potassa caustica con acido cloridrico; la soluzione risultante si concentra poi sino a cristallizzazione.

90. Clorato potassico. -1. Si prepara facendo agire a caldo del cloro sopra una soluzione di potassa caustica:

$$6\ KOH + 3\ Cl_2 \longrightarrow KClO_3 + 5\ KCl + 3\ H_2O$$

oppure di carbonato potassico:

$$3\ K_2CO_3 + 3\ Cl_2 \longrightarrow KClO_3 + 5\ KCl + 3\ CO_2$$

Partendo dall'idrossido di potassio si prepara una sua soluzione del peso specifico di circa 1,45 (45° Bé.), la si scalda sopra 50° e vi si fa gorgogliare una corrente di cloro conducendolo mediante un tubo di vetro che nella parte immersa nella soluzione alcalina deve essere più grosso e svasato affinché non venga ostruito dai cristalli di clorato potassico che possono depositarsi. La corrente di cloro deve essere piuttosto lenta onde questo gas sia tutto assorbito. Quando cessa l'assorbimento si porta il liquido alla ebollizione per trasformare in clorato le piccole quantità di ipoclorito potassico che possono essersi formate e si concentra se occorre sino a che per raffreddamento il clorato potassico, meno solubile del cloruro, cristallizza in lamelle bianche. Questi cristalli vengono separati dalle acque madri, lavati rapidamente con un po' di acqua fredda e disciolti in circa il doppio peso di acqua bollente; la soluzione, che deve segnare 22° Bé., per raffreddamento dà dei bei cristalli, i quali sono tolti e fatti seccare all'aria od in stufa a non oltre 60°.

Impiegando carbonato potassico la preparazione si conduce nello stesso modo. Quando cessa l'effervescenza dovuta allo sviluppo di anidride carbonica si continua a far passare il cloro per qualche minuto sempre mantenendo il liquido ad una temperatura superiore ai 50°.

II. Nel metodo sopraindicato si hanno forti perdite di idrossido o di carbonato potassico per la formazione del cloruro; si preferisce in conseguenza preparare il clorato di potassio decomponendo il clorato di calcio con cloruro potassico. Si può far uso del clorato di calcio preparato in precedenza (vedi n. 170), ma è più conveniente produrlo in presenza di cloruro potassi-

co che è subito trasformato in clorato. Ad es. si prendono 80 gr di calce viva pura e si spengono bagnandola con poca acqua in modo da avere la calce spenta in polvere; questa si addiziona di una soluzione di 35 gr di cloruro potassico in 300 cm^3 di acqua. La poltiglia è posta in un pallone riscaldato a 75° e trattala con una corrente di cloro sino a che questo gas non è più assorbito. Non occorre continuare il riscaldamento poiché il calore liberato nelle reazioni è sufficiente per mantenere la temperatura di 75°, alla quale l'ipoclorito di calcio che può formarsi si trasforma in clorato. Quando il cloro non è più assorbito (la poltiglia si è fluidificata) si fa bollire per circa un'ora inviando durante gli ultimi 15-20 minuti una rapida corrente di anidride carbonica onde trasformare il cloruro di calcio in carbonato insolubile. Successivamente si filtra, si concentra il filtrato sino a cristallizzazione; il prodotto è poi purificato con una nuova cristallizzazione come è detto sopra.

III. Il clorato potassico può ottenersi anche per via elettrolitica, procedimento interessante quando si dispone di corrente elettrica continua. Si impiega come elettrolito una soluzione di 100 gr di cloruro potassico in 250 gr di acqua calda nella quale si fa sciogliere un gr di bicromato potassico, il cui ufficio è quello di limitare la riduzione del clorato provocata dall'idrogeno che si libera al catodo. Si introduce la soluzione in un bicchiere di vetro e vi si immergono gli elettrodi formati per l'anodo da un grosso filo di platino o di piombo, per il catodo da una lamina di platino od anche di grafite; i due elettrodi sono tenuti ad una distanza di un cm. Si riscalda l'elettrolito a 60°-70° e si fa passare una corrente elettrica, la cui densità anodica si tiene sui 20 amp. per ogni dm^2 di superficie all'anodo. È necessario far passare 60 amp.ora, poiché ogni amp.ora fornisce appena gr 0,75 di clorato potassico; quando sono stati adoperati circa 10 amp.ora conviene aggiungere all'elettrolito alcune gocce di acido cloridrico diluito. Lasciando raffreddare l'elettrolito si depone una certa quantità di clorato potassico cristallizzato; dalle acque madri, dopo precipitazione del bicromato con cloruro di bario, si ricupera ancora una nuova quantità di clorato di potassio, ma meno puro del precedente. La resa in corrente e in media 80% del teorico.

91. Perclorato potassico. - I. Quando il clorato di potassio è riscaldato ad una temperatura alquanto superiore al suo punto di fusione (356°) si decompone secondo l'equazione:

$$2\ KClO_3 \longrightarrow KClO_4 + KCl + O_2$$

cioè libera ossigeno e lascia un residuo contenente perclorato e cloruro potassico, quest'ultimo in quantità alquanto superiore a quella indicata dalla

equazione. Sciogliendo il residuo in acqua bollente il perclorato cristallizza per primo a causa della sua minor solubilità.

II. Si prepara il perclorato potassico ossidando elettroliticamente il clorato. Una soluzione satura di questo sale (60 gr circa per 1.) si elettrolizza mantenendo bassa la temperatura con una densità anodica di 8-10 amp. per dm^2 impiegando come elettrodi due lamine di platino (il catodo può essere anche in rame).

III. È più comodo ottenere il perclorato potassico aggiungendo ad una soluzione di perclorato sodico la quantità calcolata di cloruro potassico in soluzione concentrata; il perclorato di potassio si separa dal cloruro di sodio essendo assai meno solubile.

92. Bromuro potassico. - I. Si prepara facendo agire bromo sopra una soluzione di potassa caustica per cui prende origine una miscela di bromuro, ipobromito e bromato potassico:

$$8\ KOH + 4\ Br_2 \longrightarrow 6\ KBr + KBrO + KBrO_3 + 4\ H_2O$$

tirando a secco a soluzione e calcinando il residuo l'ipobromito ed il bromato vengono trasformati in bromuro. Ad es. si sciolgono 10 gr di potassa caustica all'alcol in 150 cm^3 di acqua; si introducono in una boccia a rubinetto portante un lungo tubo di efflusso 15 gr di bromo (circa 5 cm^3) e dopo averla disposta sopra la liscivia caustica in modo che il tubo vi penetri, si fa colare poco a poco il bromo agitando senza interruzione. Si sospende l'introduzione del bromo quando il liquido assume una colorazione gialla persistente. Lo si travasa allora in una capsula di porcellana e lo si evapora sino a secchezza; il residuo si riscalda al rosso per qualche minuto, poi dopo raffreddamento si riprende con acqua. La soluzione si evapora sino a formazione di una pellicola superficiale (d. 1,38) e poscia si lascia raffreddare. Il bromuro di potassio si separa in cristalli che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria. Le acque madri forniscono per concentrazione ulteriore una nuova quantità di bromuro potassico.

II. Si può anche decomporre con carbonato potassico una soluzione di bromuro ferroso che si prepara al momento dell'uso trattando alla temperatura ordinaria con 40 gr di bromo (circa 13 cm^3), 20 gr di limatura di ferro in presenza di 100 cm^3 di acqua; verso la fine si riscalda per completare la reazione. Alla soluzione verde del sale ferroso si aggiunge la soluzione di carbonato potassico per cui si forma del carbonato ferroso insolubile e del bromuro potassico che rimane disciolto e si ricupera per cristallizzazione nel modo detto sopra.

93. Ioduro potassico. - I. Viene preparato in modo analogo al bromuro potassico facendo, agire iodio sopra idrossido di potassio e trasformando in seguito l'ipoiodito ed il iodato nel ioduro corrispondente. Ad es. si sciolgono 15 g. di potassa caustica all'alcol in circa 100 cm^3 di acqua e nella soluzione si lasciano cadere poco a poco 32 gr di iodio sino a che il liquido assume una leggera colorazione gialla persistente. Si evapora allora sino a secchezza ed il residuo si riscalda sino a fusione. La decomposizione del iodato si facilita calcinando in presenza di una piccola quantità di carbone di legna ridotto in polvere. Dopo raffreddamento si riprende il residuo con acqua, si filtra, si evapora il filtrato sino ad inizio di cristallizzazione. Lasciando alla temperatura ordinaria il ioduro potassico si separa in cristalli cubici che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria; dalle acque madri per ulteriore concentrazione si ottiene dell'altro sale.

Si può sostituire la potassa caustica con carbonato potassico; l'aggiunta dello iodio si fa in tal caso alla ebollizione.

II. Assai conveniente è il processo che consiste nel far agire del carbonato di potassio sopra il ioduro ferroso-ferrico Fe_3I_8 che si forma facendo agire iodio su limatura di ferro. Si introducono in un palloncino ad es. 5 gr di ferro in polvere, 50 cm^3 di acqua e riscaldando leggermente si aggiungono sotto agitazione l0 gr di iodio; quando questo ha reagito dando ioduro ferroso si separa per filtrazione il ferro rimasto inalterato e lo si lava con pochissima acqua aggiungendo l'acqua di lavaggio al filtrato. Alla soluzione verde si aggiungono ancora 5 gr di iodio per cui il liquido assume colorazione rossobruna contenendo il ioduro ferroso-ferrico. Lo si porta alla ebollizione e lo si addiziona di 14 gr di carbonato potassico sciolto in circa 50 cm^3 di acqua; si produce così dell'ossido ferroso-ferrico insolubile e del ioduro potassico:

$$Fe_3I_8 + 4\ K_2CO_3 \longrightarrow Fe_3O_4 + 8\ KI + 4\ CO_2$$

Quando cessa l'effervescenza dovuta allo sviluppo di anidride carbonica ed il liquido sovrastante al precipitato di ossido di ferro appare incoloro si cessa di far bollire, si filtra e si concentra il filtrato sino a cristallizzazione.

III. Si può ottenerlo dai residui delle analisi iodometriche mettendo in libertà il iodio per addizione di acido solforico (circa 5 gr per 1.) e della quantità necessaria di nitrito sodico (anch'esso nella dose di circa 5 gr per l. di residui); il iodio si estrae poi ripetutamente con tetracloruro di carbonio. Ogni estratto in questo solvente viene lavato per agitazione con la medesima soluzione di potassa caustica al 10% e quando questa s' è saturata con formazione di ipoiodito e di iodato la si evapora sino a secchezza, riscaldando poi il residuo come è detto al n. I.

94. Iodato potassico. Il metodo si basa sulla proprietà del iodio di spostare il cloro dalle sue combinazioni ossigenate. Si sciolgono ad es. 25 gr di clorato potassico in circa 120 cm^3 di acqua bollente ed alla soluzione si aggiungono agitando 26 gr di iodio e successivamente alcune gocce di acido nitrico concentrato. Avviene la reazione:

$$2\ KClO_3 + I_2 \longrightarrow 2\ KIO_3 + Cl_2$$

In conseguenza dello sviluppo del cloro è bene lavorare sotto la cappa. Si riscalda su bagnomaria bollente per alcune ore sino a che cessa lo sviluppo del cloro. Man mano che la reazione precede si separa il iodato di potassio. Quando essa è terminata, si lascia raffreddare, si raccolgono i cristalli su un filtro, si lavano con poca acqua fredda e si purificano per ricristallizzazione dall'acqua bollente.

95. Solfuri potassici. - I. Il solfidrato di potassio KHS si ottiene saturando con idrogeno solforato una soluzione, di idrossido potassico:

$$KOH + H_2S \longrightarrow KHS + H_2O$$

Per averlo allo stato di cristalli, che sono assai deliquescenti, conviene concentrare nel vuoto.

II. Il monosolfuro potassico K_2S si prepara aggiungendo alla soluzione del solfidrato una quantità di liscivia alcalina eguale a quella che venne saturata dall'idrogeno solforato:

$$KHS + KOH \longrightarrow K_2S + H_2S$$

ma lo si può ottenere anche per via secca riducendo il solfato potassico con carbone:

$$K_2SO_4 + 3\ C \longrightarrow K_2S + 2\ CO + CO_2$$

A tale scopo si introduce in un crogiolo di grafite o di ferro una miscela formata da 3 p. di solfato potassico polverizzato e 1 p. di carbone di legna ridotto in polvere fina; si chiude il crogiolo con il suo coperchio e lo si riscalda al rosso vivo sino a che il carbone ha reagito. Dopo raffreddamento, durante il quale il crogiolo deve essere sempre tenuto chiuso, si riprende il residuo con acqua bollente in quantità ridotta onde avere una soluzione satura a caldo che, filtrata se non è limpida, si lascia cristallizzare.

Impiegando un eccesso di carbone che impedisce la fusione della massa,

si ottiene il monosolfuro di potassio allo stato di minuta suddivisione, il quale si ossida rapidamente a caldo tanto da diventare incandescente: si ha il così detto «piroforo di Gay-Lussac ».

III. Il prodotto indicato con il nome di « fegato di zolfo » è una miscela di vari polisolfuri, tra cui il trisolfuro K_2S_3 e contiene pure dei prodotti di ossidazione (tiosolfato e solfato potassico) oltre a carbonato di potassio inalterato che costituisce la materia prima. Si mescolano, triturando in un mortaio, 2 p. di carbonato potassico secco e 1 p. di fiori di zolfo e si riscalda la miscela sino a fusione in un crogiolo che si tiene ben chiuso. Si lascia raffreddare, si stacca il residuo indurito che si presenta con color rosso bruno. Va conservato in recipienti di grès o di porcellana da chiudere ermeticamente perché si altera con facilità; con il tempo diventa grigio verdastro.

96. Metabisolfito di potassio. - Con questo nome viene indicalo il sale potassico dell'acido pirosolforoso o disolforoso ipotetico $H_2SO_2.SO_3$, che si può considerare provenire dalla addizione di una molecola di anidride solforosa ad una di acido solforoso. Il pirosolfito di potassio costituisce una sostanza bianca cristallina più stabile all'aria del bisolfito potassico, al quale dà origine quando viene sciolto in acqua. Lo si prepara facendo gorgogliare dell'anidride solforosa lavata e secca (vedi n. 20) possibilmente senz'aria in una soluzione di potassa satura a 50°-60°:

$$K_2CO_3 + 2\ SO_2 \longrightarrow K_2S_2O_5 + CO_2$$

Quando cessa lo sviluppo dell' anidride carbonica si lascia ancora passare per qualche minuto l'anidride solforosa, poi si raffredda: il metabisolfito cristallizza per raffreddamento.

97. Solfato di potassio. - I. Il solfato di potassio adoperato come concime contiene molte sostanze estranee (sali di magnesio, cloruri di potassio e di sodio, *(manca testo per refuso originale)…* solforico a 66° Bé. riscaldando moderatamente affinché la cristallizzazione frazionata è incompleta. Il prodotto puro si ottiene neutralizzando una soluzione concentrata di carbonato potassico con acido solforico introdotto in piccole porzioni sotto agitazione per regolare lo sviluppo dell'anidride carbonica; la soluzione neutra si fa poi evaporare sino a 15° Bè. (d. 1,11). Per raffreddamento il solfato potassico cristallizza.

II. Si può anche prepararlo decomponendo il cloruro potassico (vedi n. 89) con acido solforico concentrato. In una capsula di porcellana si pongono ad es. 25 gr di cloruro di potassio e vi si aggiungono 16 cm^3 di acido solforico a 66° Bé., riscaldando moderatamente affinché il rigonfiamento

della massa dovuto allo sviluppo di acido cloridrico non sia eccessivo. Quando cessa lo sviluppo dei fumi bianchi si riscalda fortemente, a preferenza in una muffola, affinché il bisolfato potassico formatosi a bassa temperatura i reagisca con il cloruro potassico inalterato ancora presente passando allo stato di solfato neutro. Il riscaldamento deve essere spinto sino a cessazione dei fumi. Si lascia allora raffreddare, si scioglie il residuo in acqua bollente; dalla soluzione si depone per raffreddamento il solfato di potassio.

98. Bisolfato di potassio. - Questo sale, adoperato nell'analisi chimica come agente disaggregante, si ottiene riscaldando in una capsula di platino una miscela di 87 gr di solfato potassico puro con 49 gr di acido solforico concentrato: quando la massa è fusa e limpida la si cola sopra un piatto di porcellana ove è lasciata solidificare. Dopo raffreddamento la si riduce in piccoli pezzi.

99. Nitrito potassico. - Si prepara per riduzione del nitrato di potassio con piombo:

$$KNO_3 + Pb \longrightarrow KNO_2 + PbO$$

In una capsula di ferro si pongono 100 gr di nitrato potassico e si riscaldano su bagno di sabbia sino a fusione; si aggiungono allora a piccole porzioni agitando con una spatola di ferro circa 200 gr di piombo in limatura grossolana. Quando la riduzione è già avvenuta in buona parte, ciò che è indicato dalla formazione di ossido di piombo giallo, si completa la reazione riscaldando per 15-20 minuti al rosso nascente. Si lascia raffreddare poi si liscivia ripetutamente il residuo frantumato con acqua bollente. Nella soluzione filtrata si fa passare una lapida corrente di anidride carbonica per precipitare il piombo passato in soluzione allo stato di piombito sodico (in conseguenza di reazioni secondarie), e dopo nuova filtrazione si concentra a piccolo volume. Per raffreddamento cristallizza il nitrato di potassio indecomposto, il quale viene allontanato; l'acqua madre si evapora su bagnomaria sino a siccità ed il residuo è ripreso con alcol bollente, che scioglie solo il nitrito di potassio. Distillando l'alcol rimane questo sale che si può far cristallizzare sciogliendolo in poca acqua bollente e lasciando raffreddare.

100. Dinitrosisolfonato potassico. - Questo sale complesso della formula $K_2SO_3.2NO$ si ottiene saturando con anidride solforosa una soluzione di 30 gr di potassa caustica in 100 cm^3 di acqua e trasformando il bisolfito di potassio in solfito aggiungendo altri 60 gr di potassa caustica con addi-

zione eventuale di un po' di acqua per riportare in soluzione il soluto separatosi. Il liquido si travasa in un pallone e dopo aver scacciato tutta l'aria con una corrente di idrogeno lo si satura con ossido di azoto (vedi n. 35); il sale complesso si depone. Lo si raccoglie, lo si lava con un po' di acqua, poi con alcol e lo si asciuga in un essiccatore. Come è noto per azione del dinitrosisolfonato di potassio sul solfuro ferroso prende origine uno dei cosiddetti sali di Roussin (vedi n. 366).

101. Nitrato potassico. - I. Il nitrato potassico o salnitro si ottiene nell'industria con il « processo di conversione » trattando a caldo una soluzione satura di nitrato sodico con cloruro di potassio:

$$NaNO_3 + KCl \longrightarrow KNO_3 + NaCl$$

Questo processo interessante può venir realizzato in laboratorio procedendo come segue: in una capsula di porcellana si fanno sciogliere 85 gr di nitrato sodico in circa 250 cm^3 di acqua; alla soluzione bollente si aggiungono 74,5 gr di cloruro potassico polverizzato, il quale passa in soluzione. Continuando a riscaldare comincia a depositarsi del cloruro di sodio per la sua minor solubilità e quando la concentrazione è stata spinta sino a raggiungere la densità di 1,5 lasciando in riposo senza raffreddare (tenere coperta la capsula) si separa allo stato di cristalli la maggior parte del cloruro sodico. Sempre mantenendo caldo il liquido lo si cola attraverso una tela od un batuffolo di cotone (impiegare un imbuto a caldo) raccogliendolo in una capsula. Per raffreddamento cristallizza il nitrato di potassio che si purifica facendolo ricristallizzare dall'acqua bollente. Per averlo in cristalli prismatici voluminosi è bene che la soluzione bollente abbia la densità di 1,24 e che il suo raffreddamento avvenga molto lentamente.

II. Nitrato potassico puro si ottiene neutralizzando il carbonato potassico o la potassa caustica con acido nitrico diluito oppure facendo assorbire i vapori rosso-bruni di biossido di azoto (vedi n. 38) da una soluzione di idrossido di potassio sino a saturazione e poi concentrando in modo opportuno.

102. Piroantimoniato bipotassico. - I. Questo composto, a cui corrisponde la formula $K_2H_2Sb_2O_7$ viene adoperato come reattivo del sodio; lo si prepara riscaldando sino a fusione l'acido antimonico (vedi n. 65) con potassa caustica:

$$2\ H_2SbO_4 + 2\ KOH \longrightarrow K_2H_2Sb_2O_7 + 3\ H_2O$$

e poi riprendendo il residuo con acqua calda. Nella fusione prende origine il piroantimoniato neutro, che l'acqua decompone formando il sale bipotassico.

II. Può essere ottenuto anche riscaldando in un crogiolo sino a fusione una miscela formata di 1 p. di antimonio in polvere, 4 p. di nitrato potassico e 2 p. di potassa caustica che va introdotta a piccole porzioni, rimescolando con una spatola di ferro. Il prodotto della fusione si riprende con acqua bollente; dalla soluzione filtrata si depone il piroantimoniato potassico, il quale è poco solubile a freddo.

103. Carbonato potassico. - I. Il carbonato di potassio K_2CO_3 o potassa si ottiene allo stato puro nei laboratori chimici calcinando i sali potassici di alcuni acidi organici, principalmente il tartarico e l'ossalico. Si riscalda ad es. in un crogiolo chiuso dal tartrato acido di potassio (cremor tartaro) sino a cessazione dei vapori; la massa carboniosa risultante, l'antico « flusso nero », si riprende con acqua; la soluzione filtrata, a cui si aggiunge l'acqua di lavaggio del residuo, si evapora sino a secchezza evitando di riscaldare oltre i 150°, altrimenti i silicati della capsula vengono intaccati (è preferibile condurre 1' operazione in una capsula di argento). Il residuo che costituisce il carbonato potassico secco va conservato in recipienti chiusi essendo assai deliquescente.

II. La decomposizione del cremor tartaro avviene più rapidamente se effettuata in presenza di nitrato potassico. Si mescolano 2 p. di tartrato acido di potassio con 1 p. di salnitro e si introduce la miscela a piccole porzioni in una marmitta di ghisa riscaldata al rosso. Appena arriva a contatto delle pareti dei recipiente la massa deflagra vivacemente. Quando tutta la miscela è stata introdotta, si riscalda ancora per qualche tempo, poi si riprende il residuo, indicato una volta con il nome di « flusso bianco », con acqua bollente e si termina come sopra è indicato. La potassa ottenuta in questo modo contiene sempre del nitrato potassico.

III. Si può ancora ottenere il carbonato potassico riscaldando ad una temperatura di poco superiore ai 100° il bicarbonato di potassio; poiché questo prodotto è di solito assai puro il carbonato potassico risultante è ad allo titolo.

104. Bicarbonato potassico. - Il bicarbonato potassico (carbonato acido di potassio) $KHCO_3$) si ottiene facendo passare una corrente di anidride carbonica (vedi n. 74) in una soluzione fredda di carbonato potassico avente la densità 1,21. L'estremità del tubo adduttore del gas deve essere svasata affinché non venga ostruita dai cristalli di bicarbonato potassico che si separano. Quando l'anidride carbonica non è più assorbita si raccoglie il pro-

dotto cristallino, lo si lava con una piccola quantità di soluzione satura e fredda di bicarbonato potassico e si fa essiccare all'aria. Le acque madri, concentrale su bagnomaria ad una temperatura inferiore ai 100° forniscono una nuova quantità di cristalli, meno puri dei precedenti.

105. Tiocarbonato potassico. - Questo composto della formula K_2CS_3, si prepara nel modo seguente:
in un palloncino di 250 cm^3 si sciolgono 22 gr di solfuro potassico preparato di recente in 150 cm^3 di acqua ed alla soluzione si aggiungono 15 gr di solfuro di carbonio; la miscela è lasciata in riposo per 24 ore agitando di tanto in tanto; si unisce poi al palloncino un refrigerante verticale e si riscalda a bagnomaria onde completare la reazione:

$$K_2S + CS_2 \longrightarrow K_2CS_3$$

Per raffreddamento si depone il tiocarbonato di potassio come polvere cristallina bianca, che si raccoglie e si fa asciugare all'aria.

106.Cianuro potassico. - 1. Il cianuro di potassio KCy oppure KCN si ottiene calcinando il ferrocianuro di potassio:

$$K_4FeCy_6 \longrightarrow 4\ KCy + FcC_2 + N_2$$

Si introduce a tale scopo il ferrocianuro potassico polverizzato ed essiccato in un crogiolo di ferro che si tiene chiuso per rallentare l'ossidazione del cianuro alcalino in cianato (la si evita aggiungendo anche un po' di polvere di carbone di legna); si riscalda al rosso scuro e quando la massa è totalmente fusa la si cola sopra una lastra di ferro, la si lascia raffreddare. Successivamente si polverizza e si estrae con alcol di 90° caldo: dalla soluzione alcolica filtrata a caldo cristallizza il cianuro potassico per evaporazione del solvente.

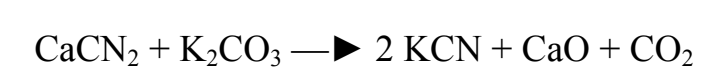
II. La resa maggiore si ha fondendo il ferrocianuro potassico con potassio metallico:

$$K_4FeCy_6 + 2\ K \longrightarrow 6\ KCy + Fe$$

Se invece di potassio si impiega del sodio, che è meno caro, il prodotto risultante è una miscela di cianuri di potassio e sodio. È necessario che il ferrocianuro alcalino sia ben disidratato ed a tale scopo dopo averlo polverizzato lo si dispone in strato sottile sopra una lastra di ferro riscaldata con. una piccola fiamma Bunsen e rimuovendolo, si continua a riscaldare sino a

che la polvere è perfettamente bianca.

III. Si può ottenerlo dalla calciocianamide riscaldando in un crogiolo di ferro chiuso una miscela di 100 gr di calciocianamide con 20 gr di carbone di legna in polvere e 120 p. di carbonato potassico, portando la temperatura a 900°-1000° e mantenendola per 15-20 minuti:



$$CaCN_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2\ KCN + CaO + CO_2$$

Dopo rapido raffreddamento si tratta il prodotto con acqua bollente e successivamente si concentra sino a secchezza la soluzione filtrata.

107. Cianato potassico. - I. Il cianato di potassio KCNO si ottiene ossidando il cianuro potassico con litargirio o bicromato potassico; si preferisce calcinare una miscela di ferrocianuro potassico e del composto ossidante affinché questo agisca sul cianuro di potassio man mano che si forma dal ferrocianuro. Si prendono ad es. 10 gr di ferrocianuro potassico disidratato nel modo indicato al n. 106-II, si mescolano con 75 gr di bicromato potassico in polvere anch'esso privato di umidità per riscaldamento a 130°; la miscela si introduce in un crogiolo di ferro e si riscalda fortemente sino a che è diventata nera e fluida. La si esporta allora con una spatola di ferro e dopo macinazione la si riscalda per 5 minuti su bagnomaria bollente con 450 cm^3 di alcol da 80° e 50 cm^3 di alcol metilico; si filtra raccogliendo il filtrato in un bicchiere circondato da ghiaccio pesto. Il cianato di potassio si separa come polvere cristallina che è raccolta per filtrazione. Il filtrato viene adoperato per trattare nuovamente il residuo solido che contiene ancora del cianato e tale operazione si ripete per altre 2 - 3 volte. Le diverse porzioni del sale così ottenute si riuniscono su un filtro, si lavano con un po' di etere solforico e si fanno essiccare nel vuoto.

II. Si può prepararlo direttamente dal cianuro potassico procedendo come segue: 10 gr di cianuro potassico si sciolgono in pochissima acqua assieme a 10 gr di potassa caustica, si aggiunge l'idrossido di rame ottenuto precipitando 20 gr di solfato di rame cristallizzato con la quantità necessaria di idrossido di potassio e lavando a fondo, poi si introducono 16 gr di permanganato potassico sciolti nel minor volume di acqua possibile e si riscalda per due ore a 60° su bagnomaria. Si decompone successivamente l'eccesso di permanganato potassico mediante acqua ossigenata, si filtra il residuo costituito dall'ossido di rame e dall'ossido idrato di manganese separatosi, si concentra la soluzione e la si raffredda con ghiaccio e sale affinché il cianato potassico cristallizzi. Il prodotto si può purificare facendolo ricristallizzare da una miscela di alcol di 80° addizionato del 10% di alcol metilico.

108. Tiocianato potassico. - I. Chiamato anche solfocianuro di potassio questo composto della formula KCyS si prepara fondendo al riparo dall'aria 20 gr di cianuro potassico; togliendo la fiamma si aggiungono a piccole porzioni 20 gr di zolfo macinato, il quale reagisce immediatamente. Dopo raffreddamento si scioglie il prodotto in acqua calda, si filtra e si concentra il filtrato sino a pellicola; il tiocianato potassico si depone in cristalli incolori deliquescenti che si depurano con una nuova cristallizzazione dall'acqua o dall'alcol.

II. Si riscalda in crogiolo di ferro chiuso una miscela formata da 46 gr di ferrocianuro potassico disidratato, 17 gr di carbonato potassico e 32 gr di fiori di zolfo; la massa rigonfia fortemente e poi entra in fusione tranquilla. La si porta allora al rosso debole per decomporre il tiosofato potassico che si è formato per reazione secondaria, si cola poi su una lastra di ferro disossidala e dopo polverizzazione si fa bollire a più riprese con alcol di 90°. Le diverse soluzioni alcoliche filtrate sono riunite; ricuperando l'alcol per distillazione rimane come residuo il tiocianato di potassio.

109. Ferrocianuro potassico. - I. Questo sale complesso, che in commercio porta ancora l'antico nome di prussiato giallo, si ottiene aggiungendo ad un sale ferroso un eccesso di cianuro potassico:

$$FeSO_4 + 6\ KCy \longrightarrow K_4FeCy_6 + K_2SO_4$$

Ad es. si sciolgono 28 gr di solfato ferroso cristallizzalo in 150 cm^3 di acqua, si aggiungono 40 gr di cianuro potassico sciolti in 100 cm^3 di acqua e si concentra la miscela sino a che essa segna 32° Bé. alla ebollizione; per raffreddamento si ottengono dei cristalli giallognoli anche voluminosi della composizione $K_4FeCy_6.3\ H_2O$.

II. Applicabile è anche il vecchio procedimento che consiste nel riscaldare al rosso una miscela di carbonato potassico, limatura di ferro e cascami di sostanze organiche animali (peli, tendini, sangue, cuoio, ecc.). Ad es. si porta al rosso per qualche ora in una storta di ferro od in un crogiolo chiuso una miscela di 100 gr di carbonato potassico, 20 gr di limatura di ferro e 150-300 gr di cascami ridotti in piccoli pezzi; poiché si sviluppano dei prodotti gasasi di odore sgradevole, l'operazione si fa all'aperto o sotto la cappa. Dopo raffreddamento si polverizza il residuo spugnoso nero e lo si fa bollire con 300-400 cm^3 di acqua; la soluzione resa limpida per filtrazione, si concentra sino a 32° Bé. Per raffreddamento il ferrocianuro potassico cristallizza. Come residuo si ha del nero animale (vedi n. 71).

III. Si può anche calcinare in crogiolo di ferro a 800°-900° una miscela

formata da 100 gr di calciocianamide, 80 gr di carbonato potassico, 10 gr di carbone in polvere con un eccesso di limatura di ferro; il ferrocianuro che si è formato si porta in soluzione con acqua bollente e si fa cristallizzare.

110. Ferricianuro potassico. - Chiamato anche prussiato rosso, il ferricianuro di potassio K_3 Fe Cy_6 si prepara trattando il ferrocianuro potassico con cloro:

$$2\ K_4FeCy_6 + Cl_2 \longrightarrow 2\ K_3FeCy_6 + 2\ KCl$$

Si sciolgono ad es. 50 gr di ferrocianuro di potassio cristallizzato in 300 cm^3 di acqua e nella soluzione fredda si fa passare una lenta corrente di cloro sino a che una piccola porzione del liquido addizionata di cloruro ferrico non fornisce più il precipitato caratteristico di blu di Prussia. Si deve evitare un eccesso di cloro, il quale può decomporre il ferricianuro formatosi. Si evapora in seguito sino a cristallizzazione incipiente e si lascia raffreddare. I cristalli di color rosso rubino si purificano sciogliendoli in circa 1,5 volte il loro peso di acqua bollente e raffreddando lentamente la soluzione.

111. Silicato di potassio.- Si prepara questo prodotto procedendo come è indicato al n. 149 per il silicato di sodio, sostituendo ai composti del sodio quelli corrispondenti di potassio presi in quantità equivalenti.

112. Amalgama di sodio. - Si preparano le amalgame di sodio introducendo rapidamente con l'aiuto di una pinzetta dei pezzi di sodio a superficie ravvivata (se il metallo è stato conservalo nel petrolio lo si asciuga accuratamente con carta da filtro) in mercurio riscaldato a 50-60°. Quando si e formata già una certa quantità di amalgama non è più necessario riscaldare, anzi può verificarsi l'accensione del sodio e la proiezione di particelle incandescenti. Le amalgame contenenti meno di 1% di sodio sono liquide, quelle che ne contengono più di 1,5% sono solide. L'amalgama adoperata nelle sintesi organiche come agente di idrogenazione è di solito al 10% di sodio. Vanno tutte conservate al riparo dall'aria.

113. Idrossido di sodio. - L' idrossido di sodio NaOH, chiamato comunemente idrato di sodio o soda caustica, può venir preparato in laboratorio con uno dei metodi che seguono;

I. Il « processo di caustificazione » si basa sulla reazione seguente:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NaOH + CaCO_3$$

In un recipiente di ferro si porta alla ebollizione una soluzione di 300 gr di soda Solvay (o la quantità corrispondente di soda cristallizzata) in 1200 cm^3 di acqua, si aggiunge a piccole porzioni del latte di calce preparato poco prima spegnendo circa 160 gr di calce viva con 300 cm^3 di acqua; è bene prima di introdurlo farlo passare attraverso una fitta rete metallica per trattenere le particelle non ben spappolate. Si continua a far bollire sino a che un campione del liquido filtrato non dà più effervescenza per sviluppo di anidride carbonica quando lo si acidifica con acido cloridrico o solforico. Se ciò succede si introduce ancora del nuovo latte di calce e si prolunga l'ebollizione. Durante questa operazione si mantiene sempre costante il livello del liquido sostituendo l'acqua che evapora. Quando la reazione è ultimata si toglie il recipiente dal fuoco e si filtra il contenuto su una tela fitta; il residuo rimasto sul filtro è lavato due volte con 25-30 cm^3 di acqua addizionando poi l'acqua di lavaggio al liquido filtrato. Successivamente si concentra questo in una capsula di ferro ben pulita o meglio di argento, scartando i recipienti in vetro o in porcellana. La concentrazione va fatta a fuoco molto vivo affinché il vapor acqueo sviluppandosi in gran copia isoli il liquido dal contatto dell'aria, evitando così una fissazione di anidride carbonica atmosferica. L'evaporazione si arresta quando la soluzione ha raggiunto la densità voluta. Volendo ottenere il prodotto solido si evapora sino a secchezza e si fonde poi il residuo riscaldandolo sopra i 300°, per colarlo successivamente in una lingottiera di argento. Si ha così la « soda caustica alla calce ».

II. Questa contiene quantità apprezzabili di carbonati di sodio e di calcio e volendola depurare la si rompe in piccoli pezzi che si trattano in un recipiente chiuso con il triplo peso di alcol di 90°, lasciando in riposo per 2-3 giorni in un ambiente riscaldato, agitando di tanto in tanto. Si decanta in seguito la soluzione alcolica, si distilla l'alcol per ricuperarlo ed il residuo è versato in una capsula di argento, riscaldalo sino a fusione e colato nella lingottiera. La soda caustica purificata in questo modo è priva di carbonati e prende il nome commerciale di «soda caustica all'alcol ».

III. Soda caustica di purezza elevata si ottiene facendo agire sodio metallico su acqua:

$$2\ Na + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

Per evitare esplosioni dovute all'accensione dell'idrogeno a contatto del sodio incandescente (la reazione è accompagnata da un forte sviluppo di calore) l'operazione va condotta come segue: in una capsula di argento immersa in un bagno di acqua fredda si versano 10 cm^3 di alcol e si introducono dei pezzetti di sodio la cui superficie ossidata è stata asportata total-

mente; quando cessa la reazione (che conduce alla formazione di etilato sodico) si fa arrivare poco a poco dell'acqua e si continua ad introdurre alternativamente del sodio e dell'acqua. In questo modo il metallo viene a contatto di una soluzione concentrata di idrossido di sodio e la reazione si compie senza pericolo. Quando è stata ottenuta una quantità sufficiente di soluzione densa la si evapora sino a secchezza, fondendo poi il residuo e colandolo nella lingottiera di argento.

114.**Fluoruro di sodio.** - Il fluoruro di sodio NaF, sale bianco, cristallino, poco solubile in acqua si prepara neutralizzando il carbonato sodico con acido fluoridrico. In un recipiente di legno duro si fanno sciogliere ad es. 50 gr di carbonato sodico (soda Solvay) in circa 100 cm^3 di acqua e nella soluzione si aggiungono a piccole porzioni, agitando con un bastoncino di legno, 65 gr di acido fluoridrico commerciale al 60%, evitando uno sviluppo troppo abbondante di anidride carbonica. In queste condizioni avviene la reazione:

$$Na_2CO_3 + 4\ HF \longrightarrow 2\ (NaF.HF) + H_2O + CO_2$$

che conduce alla formazione del fluoridrato o fluoruro acido di sodio. Quando è cessata la liberazione dell'anidride carbonica si aggiunge ancora una nuova quantità di soluzione di carbonato sodico per decomporre il fluoridrato:

$$2\ (NaF.HF) + Na_2CO_3 \longrightarrow 4\ NaF + H_2O + CO_2$$

mantenendo alla fine una debole reazione alcalina. Il fluoruro di sodio si depone come magma cristallino che si raccoglie alla pompa, si lava con un po' di acqua e si fa essiccare. Dalle acque madri per concentrazione si ricuperano altre quantità di sale; esse possono del resto venir adoperate nella preparazione della criolite artificiale (vedi n. 271).

115. Cloruro sodico. - Crediamo inutile descrivere la preparazione del cloruro di sodio per via chimica, cioè neutralizzando l'acido cloridrico con soda caustica o con carbonato sodico; accenniamo invece al metodo che permette di ottenere un prodotto di grande purezza partendo da quello commerciale, il quale contiene quantità apprezzabili di solfati e di cloruri di calcio e di magnesio, dell'ossido di ferro, ecc.

Si sciolgono ad es. 200 gr di sale da cucina in 600 cm^3 di acqua, si porta all'ebollizione e si aggiungono successivamente 6 gr di calce spenta allo stato di latte di calce, 2,5 gr di cloruro di bario cristallizzato sciolto in poca

acqua e dopo qualche minuto 6 gr di carbonato sodico anch'essi disciolti in poca acqua. In questo modo i sali dei metalli pesanti sono precipitati allo stato di idrossido, i solfati solubili allo stato di solfato di bario, mentre l'eccesso di sale e di cloruro di bario si trasformano in carbonati insolubili. Si agita e poi si raccolgono i precipitati su un filtro; il liquido limpido si concentra sino ad un volume di 450 cm^3 e dopo raffreddamento si satura di acido cloridrico gassoso lavato e ben essiccato (vedi n. 6). Questo acido abbassa la solubilità del cloruro di sodio provocandone la deposizione; il cloruro di magnesio, ancora presente, rimane nelle acque madri per la sua maggior solubilità. Poiché l'acido cloridrico è avidamente assorbito dall'acqua, per evitare che la soluzione salina possa risalire nell'apparecchio che lo produce, si unisce il tubo adduttore del gas ad un piccolo imbuto di vetro capovolto, il quale si fa pescare per non più di 2 cm nella soluzione di cloruro di sodio. Quando la saturazione è completa, si lascia in riposo per qualche ora in un ambiente fresco, poi si allontana per decantazione il liquido sovrastante ai cristalli, che si raccolgono sopra un filtro, si lavano con alcuni cm^3 di acqua distillata e si fanno essiccare in stufa.

116. Ipoclorito di sodio. - L'ipoclorito di sodio NaClO si ottiene allo stato di soluzione, assieme a cloruro sodico, con i seguenti due procedimenti:

1. Per azione del cloro sopra una soluzione diluita di idrossido o di carbonato di sodio tenuta a bassa temperatura affinché non si formi il clorato:

$$2\ NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$

Si prepara quindi una soluzione a non più di 5-6% di soda caustica, oppure a non oltre il 7% di carbonato e tenendo immerso in un bagno di acqua fredda il recipiente che la contiene, vi si fa gorgogliare una lenta corrente di cloro, evitando che esso saturi completamente il composto alcalino, la cui presenza è vantaggiosa per la stabilità della soluzione.

II. Per doppia decomposizione fra una soluzione di cloruro di calce (vedi n. 168) ed una di carbonato sodico:

$$Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\ Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaClO + 2\ NaCl + 2\ CaCO_3$$

Si prendono ad es. 100 gr di cloruro di calce in polvere asciutta e si triturano in un mortaio di vetro o di porcellana con una piccola quantità di acqua in modo da formare una poltiglia densa, senza grumi, alla quale si aggiunge dell'acqua sempre triturando. Si lascia in riposo, si decanta il liquido e si riprende il residuo con nuova acqua tornando a decantare dopo chiarifi-

cazione. Il lavaggio del residuo si ripete ancora una volta onde portare in soluzione tutto l'ipoclorito di calcio, impiegando in totale da 1,5 a 2 1. di acqua. Le soluzioni acquose si riuniscono in un unico recipiente e si addizionano di una soluzione fredda di 200 gr di carbonato sodico cristallizzato (o la quantità corrispondente di soda Solvay) in circa 1,5 1. di acqua. Dopo una buona agitazione si lascia in riposo e poi si decanta il liquido limpido che sovrasta il deposito di carbonato di calcio, il quale può venir lavato una o due volte con poca acqua, unendo le soluzioni di lavaggio al liquido precedente.

Il titolo in cloro attivo dell'ipoclorito sodico così ottenuto dipende da quello del cloruro di calce e dal volume di acqua impiegato.

117. Clorito di sodio. - I. Il clorito di sodio $NaClO_2$ si prepara saturando a bassa temperatura una soluzione di soda caustica con biossido di cloro (vedi n. 8):

$$2\ NaOH + 2\ ClO_2 \longrightarrow NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

Dalla soluzione concentrata si può separa il clorito di sodio dal clorato, più solubile, per cristallizzazione frazionata. Se la cristallizzazione è fatta a temperatura ordinaria il clorito si depone in cristalli triidrati.

II. La resa in clorito di sodio della reazione precedente è maggiore se la soluzione di soda caustica è addizionata di solfito di sodio, il quale riduce parte del clorato in clorito passando allo stato di solfato.

III. Si può anche ottenere preparando dapprima una soluzione di clorito di bario facendo gorgogliare il biossido di cloro in una sospensione acquosa di perossido di bario, meglio sotto la forma di idrato (vedi n. 3):

$$BaO_2 + 2\ ClO_2 \longrightarrow Ba(ClO_2)_2 + O_2$$

La soluzione, filtrata se è necessario, si concentra su bagnomaria e poi si tratta alla ebollizione con una soluzione concentrata di solfato di sodio; si filtra il solfato di bario precipitato e si fa cristallizzare il filtrato.

118. Clorato di sodio. - I metodi indicati per il clorato potassico (vedi n 90) si applicano alla preparazione di questo sale, la cui maggior solubilità in acqua obbliga a portare la soluzione alla concentrazione di 43° Bé. (peso specifico 1,40) perché il clorato di sodio si separi allo stato cristallizzato.

119. Bromuro di sodio. - La preparazione del bromuro sodico si conduce come per l'analogo sale di potassio, prendendo ad es. 10 gr di soda cau-

stica all'alcol e 20 gr di bromo (circa 6,5 cm^3); la cristallizzazione avviene bene quando la soluzione ha a caldo la densità di 1,58 (55° Bé.). Se il sale si depone ad una temperatura superiore ai 30° è anidro, a temperatura inferiore trattiene due molecole di acqua di cristallizzazione.

120. Ipobromito di sodio. - Si ottiene una soluzione di ipobromito sodico NaBrO introducendo in una soluzione di 15 gr di soda caustica in 150 cm^3 di acqua, tenuta a bassa temperatura, 5 cm^3 di bromo con l'aiuto di una boccia a rubinetto la cui estremità penetra nella liscivia alcalina; il bromo deve essere aggiunto goccia a goccia nel mentre si agita il liquido. Si ottiene alla fine un liquido di color giallo oro, che si può conservare per qualche tempo in luogo fresco e buio.

121.Ioduro di sodio. - I procedimenti descritti per il ioduro di potassio servono alla preparazione di questo sale, modificando opportunamente le quantità dei prodotti impiegati, così nel caso del metodo n. I la soluzione di 15 gr di idrossido di sodio all'alcol va addizionata di 50 gr circa di iodio. La cristallizzazione effettuata sopra i 40° fornisce cristalli cubici anidri, a temperatura inferiore i cristalli sono prismatici e biidrati.

122.Solfuri di sodio. - I. Il solfidrato di sodio NaHS si prepara allo stato di soluzione facendo passare dell'idrogeno solforato in una soluzione al 30% di soda caustica:

$$NaOH + H_2S \longrightarrow NaHS + H_2O$$

Si forma anche una certa quantità di solfuro di sodio. Si può anche inviare l'idrogeno solforato in una soluzione di solfuro sodico:

$$Na_2S + H_2S \longrightarrow 2\ NaHS$$

ma la trasformazione non è mai completa essendo limitata dalla reazione inversa.

II. Il solfuro sodico si può ottenere per via umida preparando dapprima il solfidrato per saturazione di una soluzione di soda caustica con idrogeno solforato ed aggiungendo in seguito un egual volume della medesima soluzione alcalina. Per via secca lo si prepara riducendo al rosso il solfato di sodio con carbone:

$$Na_2SO_4 + 4\ C \longrightarrow Na_2S + 4\ CO$$

Si mescolano intimamente ad es. 100 gr di solfuro di sodio anidro con 30 gr di polvere fina di carbone di legno e si introduce la miscela in un crogiolo di ferro che dopo esser chiuso con il coperchio si riscalda al rosso vivo. L'ossido di carbonio che sfugge dal crogiolo si accende. Quando cessano le fiamme ed il contenuto del crogiolo è allo stato di fusione tranquilla lo si rovescia sopra una lastra di ferro e lo si lascia solidificare. Si rompe poi in piccoli pezzi che si fanno bollire con acqua; si filtra la soluzione onde trattenere il carbone rimasto inalterato e si concentra la soluzione sino a che per raffreddamento il solfuro si separa in cristalli. Essi contengono 9 molecole di acqua di cristallizzazione e sono molto deliquescenti.

III. Si ottengono dei polisolfuri di sodio di composizione variabile facendo sciogliere dello zolfo macinato nella soluzione del solfuro (vedi n. II) oppure riscaldando questo sale allo stato cristallizzato su bagnomaria sino a che si scioglie nella sua acqua di idratazione, aggiungendo la quantità opportuna di zolfo e continuando a riscaldare sino a che esso ha reagito e tutta l'acqua è stata allontanata. La massima quantità di zolfo che praticamente viene disciolta corrisponde al tetrasolfuro Na_2S_4.

Un prodotto costituito prevalentemente da polisolfuri di sodio è ottenuto per via secca procedendo come è stato indicato al n. 95-III per il polisolfuro di potassio; si prendono ad es. 140 gr di soda Solvay e 100 gr di fiori di zolfo.

123. Bisolfito sodico. Il bisolfito sodico $NaHSO_3$ o solfato acido di sodio si ottiene facendo agire anidride solforosa su carbonato sodico in presenza di acqua:

$$Na_2CO_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ NaHSO_3 + CO_2$$

Si fa uso dell'anidride solforosa liquefatta del commercio facendola passare allo stato gassoso o di quella preparata con i metodi indicati al n. 20. Il gas è condotto in un pallone od in una boccia di Woulf contenente del carbonato sodico cristallizzato e polverizzato sul quale si è versata tant'acqua da ricoprirlo; il tubo adduttore del gas deve pescare nell'acqua. Dapprima non si nota alcun sviluppo di anidride carbonica poiché essa reagisce con l'eccesso di soda formando bicarbonato sodico, poi lo sviluppo dell'anidride carbonica e quindi l'effervescenza si fa considerevole. Il passaggio del gas si prolunga sino a che cessa l'effervescenza ed il gas solforoso non è più assorbito. Siccome nella reazione si ha liberazione di calore, che rende meno completa la fissazione dell'anidride solforosa, si raffredda il pallone o la boccia di Woulf mediante un bagno di acqua corrente fredda. Se la soluzione di bisolfito sodico così ottenuta è sufficientemente concentrata, per ripo-

so si depongono dei cristalli prismatici anidri di bisolfito sodico.

124. Metabisolfito sodico. - Il metabisolfito $Na_2S_2O_5$, cioè il disolfito o pirosolfito di sodio si prepara saturando con anidride solforosa una soluzione concentrata e calda di bisolfito sodico; per raffreddamento il sale si separa allo stato di cristalli bianco giallognoli, solubili in acqua, di buona stabilità all'aria. Lo si ottiene anche per azione diretta dell'anidride solforosa sul bicarbonato sodico:

$$2\ NaHCO_3 + 2\ SO_2 \longrightarrow Na_2S_2O_5 + 2\ CO_2 + H_2O$$

La reazione si inizia inumidendo leggermente con acqua il bicarbonato sodico. Si continua a far passate l'anidride solforosa sino a che tutto questo sale si è trasformato.

125. Solfito di sodio. - Il solfito neutro di sodio Na_2SO_3 si produce neutralizzando il bisolfito con carbonato sodico:

$$2\ NaHSO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ Na_2SO_3 + H_2O + CO_2$$

Si parte ad es. da una soluzione di 100 gr di carbonato sodico cristallizzato in 200 cm^3 di acqua e la si divide in 2 volumi eguali. In uno si fa passare sino a rifiuto una corrente di anidride solforosa ottenendo in tal modo una soluzione di bisolfito sodico; si aggiunge allora la parte rimanente della soluzione di soda che conduce il bisolfito allo stato di solfito. Si fa in seguito bollire fortemente (è preferibile adoperare un pallone) affinché il vapor acqueo che si svolge abbondantemente impedisca il contatto dell'aria e quindi l'ossidazione del solfito. Quando la soluzione comincia a prendere un aspetto torbido si toglie il recipiente dal fuoco, lo si chiude e lo si abbandona al raffreddamento; il solfito di sodio si separa allo stato di cristalli contenenti 7 molecole di acqua.

Dalle soluzioni molto, alcaline questo sale si ottiene sotto la forma di cristalli anidri.

126. Tiosolfato sodico. - I. Il tiosolfato sodico $Na_2S_2O_3.5H_2O$, chiamato comunemente iposolfito di sodio, si ottiene facendo bollire una soluzione di solfito sodico con zolfo. Si sciolgono ad es. 100 gr di solfito di sodio cristallizzato in 500 cm^3 di acqua calda e facendo bollire si aggiungono 15 gr di zolfo macinato umettato con un po' di alcol affinché venga tosto bagnato dall'acqua ed entri subito in reazione. Quando si osserva che lo zolfo non reagisce più, si filtra e si concentra il filtrato portandolo alla densità di 1,38

(40° Bé.); per raffreddamento il tiosolfato sodico cristallizza. Poiché esso forma sovente delle soluzioni soprassature, si facilita la cristallizzazione aggiungendo al liquido alcuni cristalli del sale; la soluzione soprassatura si rapprende allora in una massa cristallina con sviluppo di calore.

II. Si ottiene anche versando lentamente una soluzione di bisolfito sodico riscaldata a 60° in una soluzione di solfuro di sodio portata alla stessa temperatura, arrestando l'introduzione del bisolfito quando tutto il solfuro alcalino è stato trasformato e quindi una goccia del liquido deposta su una cartina all'acetato di piombo non dà più macchia nera. Si concentra come è stato detto al n. 1 e si fa cristallizzare.

127. Idrosolfito di sodio. I. L'idrosolfito di sodio $Na_2S_2O_4$ viene preparato decomponendo con carbonato sodico l'idrosolfito di zinco (vedi n. 216); dalla soluzione filtrata si separa l'idrosolfito di sodio precipitandolo con sale oppure con alcol, che poi si recupera per distillazione.

II. Una soluzione a circa il 10% di idrosolfito sodico si prepara facendo reagire della polvere di zinco su bisolfito sodico mantenuto a bassa temperatura in presenza di acido solforico:

$$2\ NaHSO_3 + Zn + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_4 + 2\ H_2O$$

Si pongono 100 gr di bisolfito sodico a 38° Bé. in un bicchiere raffreddato con ghiaccio e si aggiungono successivamente a piccole porzioni ed agitando 14 gr di polvere di zinco impastati con poca acqua e 22 gr di acido solforico a 55 Bé, avendo cura di mantenere la temperatura sotto i 10°. Si lascia poi in riposo per 30 minuti circa e si aggiungono in seguito 40 gr di carbonato sodico anidro sciolti nella quantità strettamente necessaria di acqua fredda. Si separa il precipitato bianco di carbonato di zinco contenente del solfato di sodio cristallizzato e si impiega subito la soluzione limpida dell'idrosolfito di sodio che non è molto stabile.

128. Solfossilato di sodio-formaldeide. Una soluzione di questo energico riduttore che corrisponde alla formula $NaH_2SO_2.CH_2O$ viene preparala nel modo seguente: si introducono 52 gr di polvere di zinco in 155 gr di bisolfito sodico a 38° Bé. agitando energicamente e mantenendo la temperatura non oltre i 15°; dopo circa un'ora si aggiungono 40 gr di formalina al 40% (soluzione acquosa di aldeide formica) e si riscalda a circa 90° aggiungendo di tanto in tanto un po' di carbonato sodico onde mantenere una leggera reazione alcalina. Quando cessa lo sviluppo di idrogeno la reazione è terminata; separando per filtrazione il precipitato formatosi si ottiene una soluzione contenente circa il 30% di solfossilato di sodio-formaldeide, che

può essere conservata per qualche giorno se tenuta in un recipiente chiuso ed in luogo fresco. Per evaporazione nel vuoto sino a cristallizzazione si ottiene il prodotto solido come polvere cristallina bianca.

129. Solfato di sodio. I. Il solfato di sodio Na_2SO_4 si trova facilmente in commercio allo stato di cristalli monoclini voluminosi od in minuti cristalli aghiformi oppure allo stato anidro. Lo si ottiene di solito come residuo della fabbricazione dell'acido cloridrico per trattamento del cloruro di sodio con acido solforico. Il prodotto ricavato nella preparazione in laboratorio (vedi il. 6) contiene sempre del bisolfato di sodio e dell'acido solforico allo stato libero; lo si scioglie in acqua e lo si addiziona di carbonato sodico sino a reazione neutra. Si concentra poi la soluzione sino a che sulla superficie comincia a formarsi una pellicola solida; si lascia allora raffreddare ed il solfato di sodio si depone in cristalli contenenti 10 molecole di acqua di cristallizzazione. Essi vanno fatti asciugare rapidamente perché sfioriscono all'aria.

Il sale anidro si ottiene facendo cristallizzare sopra i 34° oppure riscaldando il sale idrato che si scioglie dapprima nella sua acqua di cristallizzazione dando una soluzione soprassatura (questa si conserva a lungo in una bottiglia chiusa lasciata in quiete, mentre se viene addizionata di un cristallino di solfato sodico lo stato di equilibrio metastabile viene rotto e tutto il liquido solidifica immediatamente con sviluppo di calore); continuando il riscaldamento l'acqua evapora ed il sale entra in fusione.

II. Il solfato di sodio si ottiene ancora neutralizzando una soluzione concentrala di carbonato sodico con la quantità strettamente necessaria di acido solforico di media concentrazione (nell'industria si impiega acido di ricupero) che va aggiunto a piccole porzioni per moderare l'effervescenza dovuta allo sviluppo di anidride carbonica. La soluzione si evapora poi sino a pellicola.

130. Nitrito sodico. - Il metodo descritto per il nitrito di potassio (vedi n. 99) si applica egualmente alla preparazione di questo sale. La riduzione del nitrato sodico avviene bene anche con il solfito od il bisolfito di sodio:

$$NaNO_3 + Na_2SO_3 \longrightarrow NaNO_2 + Na_2SO_4$$

Si mescolano ad es. 50 gr di solfito di sodio anidro con 34 gr di nitrato sodico essiccato preventivamente in stufa a 100°-105° e la miscela si riscalda in una capsula sino a fusione tranquilla; dopo raffreddamento si polverizza la massa solidificatasi, la si fa bollire con circa 150 cm^3 di alcol di 95°, si filtra, si distilla l'alcol ed il residuo formato dal nitrito di sodio si fa

cristallizzare dall'acqua.

131. Nitrato sodico. - I. Il prodotto commerciale adoperato come concime ha di solito una purezza sufficiente per la maggior parte delle applicazioni; volendolo purificare se ne prendono ad es. 200 gr e si sciolgono a caldo in egual peso di acqua, filtrando sopra un filtro a pieghe se la soluzione non è ben limpida; la filtrazione deve farsi a caldo poiché la soluzione è satura. Il filtrato per raffreddamento abbandona dei cristalli di nitrato sodico che si raccolgono, si lavano con circa 25 cm^3 di acqua e si sciolgono all'ebollizione in circa 100 cm^3 di acqua addizionata di 5-6 cm^3 di acido nitrico; raffreddando ed agitando si ottiene il nitrato sodico in cristalli molto fini che si raccolgono, si lavano con poca acqua e si fanno asciugare all'aria.

II. Nitrato sodico puro si ottiene neutralizzando il carbonato sodico con acido nitrico preso nella quantità occorrente ed introdotto a piccole porzioni; la soluzione si concentra sino a cristallizzazione.

132. Iposolfito di sodio. - Si prepara questo sale trattando con carbonato o solfato di sodio l'ipofosfito di bario ottenuto nel modo indicato al n. 46:

$$Ba(H_2PO_2)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ Na_2HPO_2 + BaCO_3$$

Si lascia depositare il precipitato del sale di bario, si filtra e si concentra il filtrato su bagnomaria a 50° per evitare la sua decomposizione. Il prodotto si purifica facendo ricristallizzare dall'alcol di 95°.

133. Fosfato monosodico. - L'ortofosfato di sodio primario NaH_2PO_4 si ottiene aggiungendo ad una soluzione bollente di fosfato bisodico (vedi n. 134) dell'acido fosforico oppure dell'acido nitrico:

$$Na_2HPO_4 + HNO_3 \longrightarrow NaH_2PO_4 + NaNO_3$$

Alla soluzione si aggiunge dell'alcol, che determina la separazione del fosfato monosodico in cristalli monoidrati assai solubili in acqua.

134. Fosfato bisodico. - I. Si ottiene il fosfato bisodico Na_2HPO_4 neutralizzando con carbonato sodico l'acido fosforico (vedi n. 49):

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2$$

Si introducono 100 gr di acido fosforico al 50% in una capsula di por-

cellana assieme a 100 cm^3 di acqua e riscaldando alla ebollizione si aggiungono a piccole porzioni 48 gr di carbonato sodico secco; si filtra se occorre e si concentra sino a raggiungere la densità di 1,21 (25° Bé.). Per raffreddamento il sale si depone in cristalli contenenti 12 molecole di acqua di cristallizzazione (se essi si formano da soluzioni mantenute sopra i 33° ne contengono solo 7 molecole).

I. Si può partire dal fosfato monocalcico (vedi n. 179) trattando la sua soluzione bollente con carbonato sodico sino a reazione alcalina:

$$3\ Ca(H_2PO_4)_2 + 4\ Na_2CO_2 \longrightarrow 4\ Na_2HPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 4\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Poiché la soluzione del fosfato monocalcico contiene sovente dell'acido solforico libero si produce del solfato di sodio, il quale si scioglie assieme al fosfato bisodico. Si filtra il fosfato tricalcico formatosi, si lava il residuo con acqua unendo le acque di lavaggio al filtrato (il lavaggio è alquanto lungo per lo stato gelatinoso del fosfato tricalcico). Il liquido è successivamente concentrato sino a 22° Bé. (d. 1,18) e lasciato raffreddare; i cristalli di fosfato bisodico cosi ottenuti sono abbastanza puri. Spingendo la concentrazione sino a 25° Bé. la quantità di cristalli che si depositano è più grande ma essi sono meno puri ed ancor meno lo sono quelli che si ottengono concentrando ulteriormente le acque madri. Si purificano sciogliendoli in poca acqua bollente e facendoli ricristallizzare sopra i 33°.

135. Fosfato sodico ammonico. - Corrisponde alla formula $Na(NH_4)HPO_4.4H_2O$ e tuttora viene indicato con l'antico nome di « sale di fosforo ». Lo si prepara sciogliendo in 200 cm^3 di acqua bollente 120 gr di fosfato bisodico e 20 gr di cloruro ammonico; la soluzione, filtrata a caldo, se non è limpida, si lascia cristallizzare. I cristalli del sale doppio si privano del cloruro di sodio che possono trattenere facendoli nuovamente cristallizzare dall'acqua alla quale si aggiunge un po' di ammoniaca.

136. Fosfato trisodico. - Il fosfato terziario di sodio Na_3PO_4 si ottiene per azione della soda caustica sul fosfato bisodico:

$$Na_2HPO_4 + NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + H_2O$$

Si prendono ad es. 90 gr del fosfato secondario cristallizzato puro e si sciolgono in 100 cm^3 di acqua bollente; nella soluzione mantenuta all'ebollizione si introducono 10 gr di soda caustica all'alcol sciolta in poca acqua. Si filtra a caldo se è necessario e si fa cristallizzare; i cristalli si asciugano a bassa temperatura per evitare che perdano una parte delle loro 12 molecole

di acqua di idratazione.

137. Metafosfato sodico. - Il composto corrispondente alla formula Na PO_3 non ha importanza tecnica a differenza dei suoi polimeri, fra cui l'esametafosfato ($NaPO_3$), il quale prende origine quando il monomero è mantenuto per un tempo sufficiente a temperatura elevata. Questo prodotto si ottiene:

I. Calcinando a 600°-620° l'ortofosfato monosodico e raffreddando poi rapidamente la massa fusa:

$$NaH_2PO_4 \longrightarrow NaPO_3 + H_2O$$

Il prodotto addizionato di una piccola quantità di acqua assume una struttura cristallina.

II. Riscaldando il fosfato sodico ammonico (vedi n. 135) si elimina dapprima l'acqua di cristallizzazione, poi l'ammoniaca:

$$NaNH_4HPO_4 \longrightarrow NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

e si forma in un primo tempo il pirofosfato sodico che per ulteriore riscaldamento si trasforma in metafosfato; si ottiene ad alta temperatura un liquido abbastanza fluido, che per raffreddamento si rapprende in un vetro incoloro.

138. Pirofosfato di Sodio. - I. Il pirofosfato acido di sodio $Na_2H_2P_2O_7$ si ottiene per riscaldamento dell'ortofosfato monosodico ad una temperatura mantenuta rigorosamente fra 225° e 250°:

$$2\ NaH_2PO_4, \longrightarrow Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

Sciogliendo in acqua il prodotto raffreddato e lasciando cristallizzare si ha il sale in cristalli incolori; la loro soluzione acquosa ha reazione neutra all'arancio di metile ma acida alla fenolftaleina.

II. Il pirofosfato neutro di sodio $Na_4P_2O_7$, si ottiene riscaldando a 300° l'ortofosfato bisodico:

$$2\ Na_2HPO_4, \longrightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Il fosfato bisodico sotto l'azione del calore si scioglie dapprima nella sua acqua di cristallizzazione, poi diventa anidro e successivamente fonde in una massa limpida, la quale si cola sopra una lastra di ferro, si lascia raf-

freddare, si polverizza e si scioglie in acqua bollente. La soluzione concentrata sino a 25° Bé. abbandona per raffreddamento il sale allo stato di prismi romboidali contenenti 12 molecole di acqua di cristallizzazione. La sua soluzione ha reazione alcalina verso entrambi gli indicatori citati al n. I.

139. Perfosfato sodico. - Il prodotto indicato con questo nome ed usato in sostituzione del perborato di sodio è un ossipirofosfato di sodio $Na_4P_2O_8$; lo si ottiene aggiungendo 40 cm^3 di acqua ossigenata al 30% a 75 gr di pirosolfato sodico cristallizzato; si evapora poi sino a secchezza nel vuoto oppure su acido solforico concentrato alla temperatura ordinaria. Il prodotto secco si polverizza e si conserva in recipienti chiusi.

140. Arsenito di sodio. - Si ottiene facendo bollire una soluzione di soda caustica o carbonata con anidride arseniosa:

$$As_2O_3 + 3\ Na_2CO3 \longrightarrow 2\ Na_3AsO_3 + 3\ CO_2$$

Si prendono ad es. 100 gr di anidride arseniosa in polvere e si aggiungono poco a poco ad una soluzione bollente di 200 gr di carbonato sodico in 500 cm^3 di acqua; si continua a far bollire sino a che tutta l'anidride arseniosa è stata disciolta, poi si concentra sino a cristallizzazione, la quale è favorita dalla addizione di alcol. Il prodotto risultante contiene quantità variabili di arsenito mono e bisodico e di carbonato di sodio inalterato.

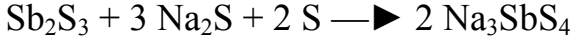
141. Arseniato di Sodio. - Con questo nome si indica comunemente l'arseniato bisodico $Na_2HAsO_4.7H_2O$ che può essere preparato per via secca o per via umida.

I. Con il primo metodo si riscalda al rosso in un crogiolo di terra refrattaria, che si tiene chiuso, una miscela formala da 58 gr di anidride arseniosa e 100 gr di nitrato sodico; la massa fusa si riprende con acqua, si addiziona di carbonato sodico per neutralizzare l'acido arsenico libero, si concentra sino a raggiungere la densità 1,33 (36° Bé.) e si fa cristallizzare ad una temperatura compresa fra 15° e 20°.

II. Applicando il processo per via umida si ossida dapprima l'anidride arseniosa in acido arsenico mediante acido nitrico (vedi n. 56), poi si salifica questo acido con carbonato sodico aggiunto in leggero eccesso. La soluzione, filtrata se è necessario, si concentra sino alla densità sopracitata e si fa cristallizzare.

142. Solfoantimoniato sodico. - I. Chiamato anche « sale di Schlippe » questo composto della formula $Na_3SbS_4.9H_2O$ si ottiene sciogliendo il tri-

solfuro di antimonio amorfo (vedi n. 62) in una soluzione concentrata di polisolfuro di sodio:

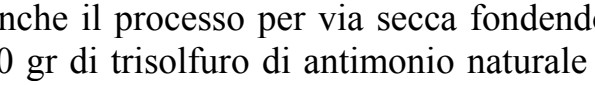


$$Sb_2S_3 + 3\ Na_2S + 2\ S \longrightarrow 2\ Na_3SbS_4$$

La soluzione fornisce per raffreddamento dei cristalli tetraedrici giallognoli.

IL Si applica anche il processo per via secca fondendo in un crogiuolo una miscela di 300 gr di trisolfuro di antimonio naturale e 100 gr di zolfo macinato, polverizzando il prodotto e facendolo bollire con 200 gr di solfuro di sodio cristallizzato sciolti in un 1. di acqua; dopo filtrazione si concentra e si fa cristallizzare.

143. Tetraborato sodico. - Il tetraborato sodico, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ o borace si prepara in laboratorio neutralizzando con soda una soluzione di acido borico:



$$4\ H_3BO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2B_4O_7 + 6\ H_2O + CO_2$$

Ad es. si sciolgono a caldo 150 gr di acido borico in 250 cm^3 di acqua e si aggiungano 50 gr di carbonato sodico anidro (o la quantità corrispondente del sale cristallizzato) sciolti in 150 cm^3 di acqua; quando cessa lo sviluppo di anidride carbonica si concentra sino alla densità 1.18 (22° Bé.) e si lascia cristallizzare. Se la concentrazione viene spinta sino a raggiungere la densità 1,26 (30° Bé.) e si mantiene la temperatura oltre i 60°i cristalli assumono la forma ottaedrica e sono pentaidrati.

Le due forme cristalline di borace sottoposte all'azione del calore subiscono la fusione acquosa, poi rigonfiano fortemente disidratandosi e dando origine ad una massa spugnosa bianca, il così detto « borace usto ». Continuando a riscaldare a più alta temperatura fondono in un liquido trasparente che a freddo si solidifica in massa vetrosa.

144. Perborato sodico. - I. Il perborato di sodio $NaBO_3$ (permetaborato sodico) si può ottenere mescolando 100 gr di acido borico cristallizzato con 130 gr di perossido di sodio in circa 2 l. di acqua ghiacciata:

$$2\ H_3BO_3 + Na_2O_2 \longrightarrow NaBO_3 + NaOH + H_2O$$

aggiungendo poco a poco dell'acido solforico per neutralizzare l'idrossido di sodio messo in libertà, avendo cura di mantenere la temperatura sotto i 10°. Il perborato si depone come polvere cristallina bianca.

II. Lo si ottiene anche per ossidazione elettrolitica effettuata a 0° di una soluzione contenente 90 gr di bicarbonato sodico e 33 gr di borace per 1. oppure 120 gr di bicarbonato sodico e 30 gr di acido borico sempre per 1. Si aggiunge una piccola quantità di bicromato potassico, circa 0,05%, per diminuire le perdite del persale dovute all'idrogeno che si libera al catodo.

145. Carbonato sodico. - I. Ci limitiamo ad indicare in qual modo può essere riprodotto in laboratorio il processo Solvay applicato nell'industria. Si prepara una soluzione di cloruro sodico agitando 50-60 gr di sale da cucina raffinato con 150 cm^3 di acqua prolungando l'agitazione per qualche ora; la soluzione, eventualmente filtrata, si introduce in un pallone di vetro e si addiziona di 80 cm^3 di ammoniaca concentrata, poi vi si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica. Dopo qualche tempo incomincia a separarsi del bicarbonato sodico:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Quando la massa è diventata alquanto pastosa, si sospende la corrente di anidride carbonica e si raccoglie il bicarbonato sodico filtrando alla pompa, lo si lava una volta con poca acqua, poi lo si introduce in una capsula che si riscalda dapprima con una piccola fiamma poi più forte onde trasformare il bicarbonato sodico nel carbonato:

$$2\ NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

e volatizzare il cloruro ammonico trattenuto. La formazione del bicarbonato di sodio è più rapida se durante il passaggio dell'anidride carbonica si mantiene nel pallone una certa pressione.

Il II carbonato sodico si ottiene anche riscaldando in una capsula posta sopra un bagno di sabbia del bicarbonato di sodio puro e secco; si riscalda dapprima lentamente a 230° poi si porta la temperatura a 300° (non oltre) mantenendola per circa mezz'ora.

III. La soda Solvay del commercio pur avendo un titolo elevato contiene piccole quantità di cloruri; volendola ancora purificare la si scioglie a caldo in circa 2,5 volte il suo peso di acqua, poi si raffredda rapidamente immergendo il recipiente in acqua fredda ed agitando vigorosamente. Si raccoglie la poltiglia cristallina alla pompa, si torna a scioglierla in poca acqua e si ripete la cristallizzazione. Alcuni cristalli sciolti in acido nitrico diluito non debbono dare alcun intorbidamento quando vi si aggiunse del nitrato di argento.

IV. Volendo preparare la soda cristallizzata $Na_2CO_3.10H_2O$ in cristalli

voluminosi si scioglie questa in acqua calda in modo da avere una soluzione della densità 1,23 (28° Bé.) che si pone in un cristallizzatore; si copre questo e si lascia raffreddare lentamente.

146. Carbonato sodico-potassico. - I. È una miscela di carbonato sodico e di carbonato potassico preparata di solito con 10 p. del primo sale per 13 p. del secondo, presi entrambi allo stato di polvere anidra.

II. Lo si può ottenere anche calcinando al rosso del tartrato sodico-potassico, riprendendo con acqua il residuo carbonioso, filtrando ed evaporando sino a siccità la soluzione limpida.

147. Bicarbonato sodico. - La preparazione di questo sale per azione di anidride carbonica sopra una soluzione ammoniacale di cloruro di sodio costituisce la prima fase del processo- Solvay ed è stata descritta al n. precedente. Accenniamo alla preparazione partendo dal carbonato sodico. Si impiega a tale scopo una colonna di Fresenius nella cui strozzatura si pone un po' di lana di vetro e su questa della soda cristallizzata senza comprimerla troppo; si fa arrivare dal basso una corrente di anidride carbonica lavata (vedi n. 74) la quale trasforma poco a poco il carbonato sodico in bicarbonato:

$$Na_2CO_3.10H_2O + CO_2 \longrightarrow 2\ NaHCO_3 + 9\ H_2O$$

L'acqua di cristallizzazione eccedente cola nel piede della colonna trascinando i sali estranei. Si osserva che i cristalli di soda diventano lentamente opachi ma conservano la loro forma benché il bicarbonato sodico cristallizzi in un altro sistema (pseudomorfismo per epigenesi). Quando l'anidride carbonica non è più assorbita ed i cristalli sono opachi anche nella parte centrale l'operazione è terminata; si toglie il bicarbonato di sodio e lo si essicca all'aria.

II. Si può ancora ottenerlo allo stato di polvere cristallina facendo passare sino a saturazione dell'anidride carbonica in una soluzione concentrata di carbonato sodico mantenuta a 25°-30°. La poltiglia di bicarbonato sodico si raccoglie alla pompa, si lava con un po' di acqua fredda e si asciuga.

148. Nitroprussiato sodico. - Questo composto della formula $Na_2Fe\ Cy_5NO$ è il sale più importante dell'acido nitroferrocianidrico o nitroprussico e si prepara per azione dell'acido nitrico sul ferrocianuro potassico:

$$K_4FeCy_6 + 5\ HNO_3 \longrightarrow H_2FeCy_5NO + 4KNO_3 + HCy + H_2O + O$$

e successiva neutralizzazione dell'acido nitroprussico con carbonato sodico.

Si riscaldano in un pallone su un bagno di sabbia 56 gr di ferrocianuro potassico polverizzato con 60 gr di acido nitrico diluito con egual volume di acqua; il riscaldamento si prolunga sino a che una goccia del liquido non dà più un precipitato blu quando viene introdotta in una soluzione di solfato ferroso. Il liquido risultante viene alcalinizzato leggermente con del carbonato di sodio. Dopo riposo e raffreddamento completo si filtra e si evapora il filtrato sino a metà volume; per raffreddamento si depone del nitrato di potassio, il quale si separa e si lava con un po' di alcol caldo, aggiungendo la soluzione alcolica al filtrato. Si torna a concentrare sin quasi a secchezza; si riprende più volte il residuo denso con alcol di 30°, si riuniscono le diverse soluzioni alcoliche e si distilla la maggior parte dell'alcol. Per raffreddamento il nitroprussiato di sodio si depone in piccoli cristalli prismatici di color rosso rubino contenenti due molecole di acqua di cristallizzazione.

149. Silicato di sodio. - Come è noto il silicato di sodio o vetro solubile di soda non ha una composizione definita ma risulta costituito da una miscela dei sali di sodio di vari acidi silicici.

I. Lo si prepara per fusione di una miscela intima di silice (quarzo macinato, sabbia silicea, farina fossile bianca, ecc.) con della soda Solvay, Ad es. si mescolano 110 gr di carbonato sodico secco con 45 p. di farina fossile e si introduce la miscela in un crogiolo di terra refrattaria o di nichel, che poi si riscalda al rosso vivo per alcune ore sino a raggiungere con la fusione la combinazione delle sostanze reagenti. Si versa allora la massa sopra una lastra di ferro e dopo raffreddamento la si frantuma e la si polverizza. La polvere fatta bollire per lungo tempo con acqua fornisce una soluzione di silicato di sodio. Se è stato adoperato un crogiolo di terra refrattaria il prodotto contiene dell'allumina, poiché il caolino del crogiolo viene intaccato.

II. Nel processo per via umida che conduce ad un silicato di sodio alcalino si fa bollire la silice amorfa con una soluzione di soda caustica; se si lavora alla temperatura ordinaria conviene impiegare silice gelatinosa (vedi n. 84) e se questa è stata preparata di recente e non ha subito alcuna trasformazione provocata dal calore o da altre cause di disidratazione la si può portare in soluzione mediante carbonato sodico. Impiegando una molecola di silice ed una di carbonato sodico o di Na_2SiF_6 si ottiene neutralizzando con acido fluosiliceo soda caustica si ottiene il così detto metasilicato di sodio Na_2SiO_3; la soluzione concentrata ed abbandonata al raffreddamento lascia depositare il sale allo stato di cristalli idratati.

150. Fluosilicato di sodio. I. Il fluosilicato di sodio Na_2SiF_6 si ottiene

neutralizzando con acido fluosilicico (vedi u. 83) una soluzione concentrata di carbonato sodico.

II. Si può anche far gorgogliare, con le prescrizioni indicate per l'acido fluosilicico (vedi n. 83), del fluoruro di silicio in una soluzione diluita di carbonato sodico sino a che questo sale è tutto decomposto; si separa poi la silice gelatinosa e si concentra il liquido limpido sino a cristallizzazione.

151. Amalgama di ammonio. - Per la preparazione dell'amalgama di ammonio si parte da quella di sodio (vedi n. 112), preferibilmente da quella che contiene non più del 2-3% di sodio affinché la reazione non avvenga troppo rapidamente. Si presenta come una massa voluminosa, pastosa con aspetto metallico. Ad es. in un grosso tubo da saggi si pongono 2 cm^3 dell'amalgama di sodio e vi si aggiungono 3 cm^3 di una soluzione satura a freddo di cloruro ammonico; chiudendo il tubo da saggi ed agitando si forma l'amalgama di ammonio, la quale riempie tutto il tubo ed anche trabocca fuori.

152. Fluoruro di ammonio. - Si prepara neutralizzando l'acido fluoridrico con ammoniaca. Ad es. si introducono in un recipiente di legno o di piombo 100 cm^3 di ammoniaca della densità 0,92 e vi si aggiungono poco a poco agitando 100 cm^3 di acido fluoridrico al 50%; prende origine il fluoridrato di ammonio:

$$NH_3 + 2\ HF \longrightarrow NH_4F.HF$$

che può essere separato allo stato cristallino concentrando la soluzione a mite calore. Alla soluzione sì aggiungono ancora 100 cm^3 di ammoniaca e si fa evaporare sino a cristallizzazione, introducendo ancora di tanto in tanto delle piccole quantità di altra ammoniaca. Per raffreddamento il fluoruro di ammonio si depone in cristallini incolori deliquescenti. Entrambi questi fluoruri, ma specialmente il fluoridrato, intaccano il vetro.

153. Cloruro di ammonio. - I. Il cloruro ammonico o sale ammoniaco NH_4Cl si ricupera come sottoprodotto nella fabbricazione della soda Solvay evaporando sino a cristallizzazione la soluzione che rimane dopo la separazione del bicarbonato sodico (vedi n. 145); il prodotto si purifica per sublimazione. A tale scopo, trattandosi di piccoli quantitativi, si pone un po' di sale greggio in una ciotola di argilla su cui se ne sovrappone un'altra di egual diametro, chiudendo la giunta con dell'argilla o del gesso. Riscaldando con moderazione il cloruro ammonico volatizza e si raccoglie nella parte più alta della ciotola superiore.

II. Il sale ammoniaco del commercio ottenuto neutralizzando con acido cloridrico l'ammoniaca proveniente dalle acque di lavaggio del gas illuminante contiene delle sostanze estranee molte delle quali sono di natura organica; lo si purifica per sublimazione o meglio distruggendole con acido nitrico concentrato. Ad es. si pongono in una capsula di porcellana 100 gr di cloruro ammonico greggio e vi si aggiungono 100 cm^3 di acqua e 8 cm^3 di acido nitrico concentrato. Si la bollire sostituendo l'acqua man mano che evapora. Lasciando raffreddare il cloruro ammonico cristallizza; le acque madri per ulteriore concentrazione forniscono altro sale, che si può purificare con una nuova cristallizzazione.

III. Nel laboratorio si prepara il cloruro ammonico saturando semplicemente dell'acido cloridrico con ammoniaca, evaporando la soluzione sino alla densità 1,08 (12° Bé.) e facendo cristallizzare per raffreddamento.

IV. Si può anche ottenerlo decomponendo a caldo una soluzione di solfato ammonico con una di cloruro sodico; evaporando si separa dapprima il solfato di sodio meno solubile poi il sale ammoniaco, il quale contenendo dei sali di sodio va purificato per sublimazione.

154. Bromuro di ammonio. - Si ottiene il bromuro di ammonio NH_4Br lasciando cadere poco a poco del bromo in ammoniaca sino a che il liquido assume una colorazione gialla persistente; lo si decolora aggiungendo alcune gocce di ammoniaca, poi si concentra sino a 30° Bé. e si lascia cristallizzare.

155. Ioduro ammonico. - Si decompone il ioduro ferroso-ferrico con carbonato di ammonio procedendo come è stato indicato per l'analogo sale di potassio (vedi n. 93); si concentra sino a consistenza sciropposa aggiungendo di tanto in tanto un po' di ammoniaca per sostituire quella che volatizza.

156. Solfuri di ammonio. - I. Il solfidrato di ammonio si ottiene allo stato di soluzione saturando con idrogeno solforato una soluzione acquosa di ammoniaca:

$$H_2S + NH_4OH \longrightarrow NH_4HS + H_2O$$

Volendolo avere allo stato di cristalli incolori si satura con idrogeno solforato secco una soluzione di ammoniaca gassosa secca in alcol assoluto.

II. Il solfuro di ammonio si ottiene aggiungendo alla soluzione del solfidrato preparato nel modo indicato un volume di soluzione di ammoniaca eguale a quella fatta reagire con l'acido solfidrico.

III. Le soluzioni di solfidrato e di solfuro ammonico si alterano a contatto dell'aria; si formano poco a poco dei polisoliuri di colore giallo, i quali alla loro volta si trasformano in tiosolfato di ammonio con liberazione di zolfo. Il « solfuro di ammonio giallo » si ottiene rapidamente lasciando il solfidrato od il solfuro a contatto di fiori di zolfo in eccesso.

157. Solfato di ammonio. I. Il prodotto commerciale proveniente dalla fissazione in acido solforico dell'ammoniaca ricuperata nella distillazione secca del carbone fossile è meno puro di quello preparato mediante ammoniaca sintetica; entrambi contengono sovente dell'acido solforico allo stato libero. Volendoli purificare si sciolgono in poco più del peso di acqua bollente, si filtra se è necessario, si aggiunge ammoniaca sino a reazione nettamente alcalina e poi si raffredda rapidamente sotto agitazione; il solfato di ammonio si separa in piccoli cristalli bianchi che si raccolgono alla pompa, si lavano con un po' di acqua fredda e si fanno asciugare.

II. Volendolo preparare in laboratorio si neutralizza una soluzione concentrata di ammoniaca con acido solforico aggiunto poco per volta; la soluzione si concentra sino a raggiungere la densità di 1,24; poi si lascia cristallizzare.

158. Nitrito di ammonio. - I. Il nitrito di ammonio NH_4NO_2 viene preparato inviando una miscela equimolecolare di ossido e di biossido di azoto (anidride nitrosa) su carbonato ammonico polverizzato; per separarlo dal nitrato di ammonio che ha pure preso origine si scioglie il prodotto della reazione, la quale avviene molto lentamente, in alcol e si precipita il nitrito di ammonio con etere solforico.

II. Può aversi anche facendo avvenire la doppia sostituzione fra nitrito di argento (vedi n. 229) e cloruro ammonico presi entrambi in soluzione concentrata; dopo separazione del cloruro di argento precipitato si concentra la soluzione a bassa temperatura allo scopo di evitare la sua decomposizione (vedi n. 29-11).

159. Nitrato di ammonio. - I. Lo si ottiene saturando l'acido nitrico con ammoniaca impiegata allo stato gassoso oppure con carbonato ammonico; la soluzione concentrata sino ad avere la densità 1,30 abbandona per raffreddamento del nitrato di ammonio in grossi cristalli. Durante la concentrazione è necessario aggiungere di tanto in tanto dell'ammoniaca altrimenti tende a separarsi il nitrato acido $NH_4NO_3.2HNO_3$.

II. Si può preparare altresì dal nitrato di calcio (vedi n. 176) oppure dal nitrato di bario (vedi n. 197) per decomposizione con carbonato o solfato ammonico; dopo separazione del precipitato che si è formato si concentra

la soluzione del nitrato ammonico procedendo nel modo anzidetto.

160. Fosfato di ammonio. - Il prodotto commerciale indicato con questo nome è il fosfato biammonico $(NH_4)_2HPO_4$, che si prepara neutralizzando l'acido fosforico in soluzione concentrata con ammoniaca; questa va impiegata in leggero eccesso sulla quantità teorica. Il calore sviluppato nella neutralizzazione riscalda fortemente il liquido. Per raffreddamento si separa il fosfato ammonico, i cui cristalli vengono essiccati rapidamente perché sfioriscono all'aria. Dalle acque madri si ricupera per concentrazione una nuova quantità di cristalli; durante l'evaporazione la soluzione tende a diventare acida per cui è necessario aggiungere tratto tratto dell'ammoniaca per mantenere il liquido leggermente alcalino.

161. Carbonato di ammonio. - 1. Il carbonato di ammonio del commercio, chiamato anche sesquicarbonato di ammonio, è una miscela di bicarbonato e di carbammato di ammonio:

$$NH_4HCO_3.NH_2COONH_4$$

Viene preparato riscaldando fortemente una mescolanza di solfato o di cloruro ammonico con carbonato di calcio in polvere; si introduce la miscela in una storta di ghisa o di vetro poco fusibile, il cui collo lungo si fa penetrare in un pallone della capacità di 500 cm^3 immerso in un bagno di acqua fredda. Riscaldando fortemente avviene la reazione di doppia sostituzione:

$$(NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + CaSO_4$$

ma alla temperatura elevata esistente nella storta il carbonato di ammonio è decomposto in ammoniaca, anidride carbonica e acqua; per raffreddamento queste tre sostanze reagiscono secondo le equazioni seguenti:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4.HCO_3$$

$$2\ NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow N\ H_2COONH_4$$

per cui si formano contemporaneamente il bicarbonato ed il carbammato di ammonio. La miscela di questi due prodotti si condensa nel pallone come massa bianca cristallina, che va conservata in recipienti chiusi perché a contatto dell'aria perde ammoniaca.

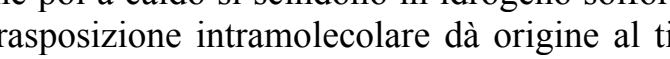
II. Sciogliendo il prodotto sublimato in ammoniaca concentrata e facen-

do cristallizzare si ottiene una sostanza bianca cristallina che non contiene più carbammato ammonico poiché questo si trasforma in bicarbonato di ammonio:

$$NH_2COONH_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NH_4HCO_3$$

che con l'eccesso di ammoniaca passa allo stato di carbonato neutro.

162. Tiocianato ammonico. Chiamato comunemente solfocianato o solfocianuro di ammonio questo composto si prepara facendo agire solfuro di carbonio con ammoniaca; si formano del tiocarbonato e del tiocarbammato di ammonio che poi a caldo si scindono in idrogeno solforato ed in tiourea e questa per trasposizione intramolecolare dà origine al tiocianato di ammonio:



$$NH_2CSNH_2 \longrightarrow NH_4SCN$$

La reazione si fa avvenire praticamente sotto pressione, ma si può realizzare alla pressione ordinaria procedendo come segue.

In un pallone da 1 1. si introducono 100 cm^3 di solfuro di carbonio, 300 cm^3 di ammoniaca della densità 0,912 (4 p. di ammoniaca concentrata ed 1 p. di acqua) e 230 cm^3 di alcol di 95%, si agita ben bene, poi si chiude il pallone con un tappo e lo si pone per una settimana in un ambiente tiepido, agitandolo a più riprese ogni giorno. Dopo questo tempo la maggior parte del solfuro di carbonio ha reagito; si elimina quello rimasto inalterato per distillazione su bagnomaria ed il liquido, versato in una capsula, si fa evaporare su bagnomaria sino a formazione di una pellicola superficiale. Per raffreddamento si forma una massa semisolida che si tritura agitandola con un bastoncino di vetro. Viene lavata con un po' di alcol e poi lasciata asciugare all'aria. La si purifica facendola ricristallizzare dall'alcol.

163. Ossido di calcio. Costituisce la calce viva del commercio, la cui varietà denominata « calce grassa » è quella di miglior qualità. Nei laboratori chimici si prepara il prodotto puro calcinando a temperatura elevata, sopra i 1000°, dei rottami di marmo bianco oppure il carbonato di calcio precipitato; si possono pure decomporre con il calore alcuni sali di calcio, quali il nitrato, il tartrato, l'ossalato, ecc. La calcinazione si effettua in un crogiolo non perfettamente chiuso e va prolungata sino a che il prodotto è interamente decomposto; nel caso che la materia prima sia il marmo od il carbonato di calcio non si deve avere alcuna effervescenza quando un po' dell'ossido di calcio è trattato con acido cloridrico diluito. La calce viva va

tenuta in un recipiente chiuso per evitare che assorba umidità e anidride carbonica dall'aria.

164. Idrossido di calcio. - I. L'idrossido di calcio $Ca(OH)_2$ o calce spenta si ottiene come è noto versando dell'acqua sulla calce viva. Se sui pezzi di questa viene versata in piccolo getto dell'acqua in quantità presso a poco eguale alla metà del loro peso, la massa rigonfia riscaldandosi fortemente e con l'evaporazione spontanea dell'acqua eccedente si trasforma in una polvere bianca, assai fina, leggera che è appunto costituita dall'idrossido di calcio e forma la « calce spenta ». La si setaccia rapidamente e la si racchiude in recipienti chiusi, perché assorbe con facilità l'anidride carbonica atmosferica.

Se si versa acqua in quantità maggiore l'idratazione della calce viva avviene più lentamente e l'idrossido di calcio si presenta in polvere molto umida od anche allo stato di pasta molle omogenea, il così detto « grassello».

Se si spappola la calce spenta in acqua si ottiene il « latte di calce » che si chiarifica per riposo; la parte limpida costituisce l' « acqua di calce », che è una soluzione satura di idrossido di calcio (gr 1,285 circa per 1.); va anch'essa conservata in flaconi ben chiusi. Quando si parte da calce viva ordinaria e anche da quella ottenuta dal marmo per averla più pura, si ripete il trattamento con acqua (distillata) gettando via le soluzioni che contengono le impurità più solubili dell'idrossido di calcio e si tiene solo quella che si ha dopo 2-3 lavaggi.

165. Calce sodata. - Si dà questo nome ad una miscela molto intima di calce spenta e di idrossido di sodio, la quale viene preparata addizionando 80 gr di calce viva pura con una soluzione calda di 20 gr di soda balistica in 60 cm^3 di acqua; la miscela si riscalda poi per scacciare l'acqua e quando è secca, si lascia raffreddare al riparo dall'aria, si rompe in piccoli pezzi, che si tengono in vasi di vetro ben chiusi.

166. Fluoruro di calcio. - Si trova in natura nella fluorite; si prepara artificialmente trattando una soluzione di cloruro di calcio con una soluzione di fluoruro di sodio, oppure aggiungendo poco a poco del carbonato di calcio a dell'acido fluoridrico:

$$CaCO_3 + 2\ HF \longrightarrow CaF_2 + H_2O + CO_2$$

Ad es. si prendono 100 gr di carbonato di calcio precipitato e circa 80 gr di acido fluoridrico al 50%; il fluoruro di calcio si ottiene in tal modo allo

stato di polvere bianca granulosa.

167. Cloruro di calcio. - I. Il sale cristallizzato $CaCl_2.6\ H_2O$ si prepara introducendo del carbonato di calcio oppure della calce spenta (il primo a piccole porzioni per volta) in acido cloridrico diluito (1 volume di acido concentrato e 5-6 volumi di acqua) sino a che cessano di sciogliersi; dopo eventuale filtrazione si concentra il liquido sino a che possiede alla ebollizione la densità di 1,38 (40° Bé.) in estate, di 1,53 (50° Bé.) in inverno. Per raffreddamento si separano dei cristalli prismatici voluminosi, molto deliquescenti. Poiché il cloruro di calcio tende a formare delle soluzioni sopra sature, conviene provocare la cristallizzazione aggiungendo alla soluzione qualche cristallino ottenuto in precedenza.

Volendo avere un prodotto più puro alla soluzione si aggiunge una piccola quantità di calce spenta, poi vi si fa passare una corrente di idrogeno solforato; dopo riposo per 24 ore si filtra, si neutralizza esattamente il filtrato con acido cloridrico e si concentra come è stato detto.

II. Il residuo della preparazione dell'ammoniaca dal cloruro di ammonio e dalla calce (vedi n. 30-11) contiene del cloruro di calcio; lo si scioglie in acqua e si concentra la soluzione. Parimenti questo sale costituisce il residuo della preparazione dell'anidride carbonica mediante il marmo e l'acido cloridrico (vedi n. 74-1).

III. Il cloruro di calcio « secco o spugnoso », adoperato come disidratante particolarmente nell'essiccamento dei gas, si prepara tirando a secco in una marmitta di ferro una soluzione concentrala di cloruro di calcio; a 180°, punto di ebollizione della soluzione satura, il sale comincia a depositarsi ma si continua a riscaldare sino ad ottenere tutta la massa allo stato solido, arrestando quando si nota un principio di fusione. Dopo raffreddamento si stacca il prodotto, lo si frantuma e lo si chiude tosto in un flacone. Corrisponde presso a poco alla formula $CaCl_2.2H_2O$ ma contiene anche dell'ossicloruro di calcio.

IV. Il «cloruro di calcio fuso» è il sale allo stato anidro; contiene una maggior proporzione di ossicloruro di calcio per cui non si scioglie completamente in acqua. Adoperato come disidratante particolarmente per i liquidi organici, si prepara riscaldando il cloruro di calcio secco verso i 300°, cioè sino a fusione; la massa fluida è colata sopra una lastra di ferro, lasciata solidificare, frantumala rapidamente ed infine introdotta in un recipiente che si chiude ermeticamente.

168. Cloruro di calce. - Con il nome di « cloruro di calce » si indica un prodotto la cui composizione corrisponde presso a poco alla formula $CaCl_2O$; la sua soluzione contiene ipoclorito e cloruro di calcio:

$$2\ CaCl_2O \longrightarrow Ca(ClO)_2 + CaCl_2$$

Il prodotto commerciale contiene sempre della calce allo stato libero per cui è parzialmente solubile in acqua con reazione alcalina.

La sua preparazione secondo il procedimento applicato nell'industria, cioè facendo reagire cloro con calce spenta asciutta, può essere realizzata nel modo seguente: Si spegne della buona calce viva con acqua in modo da avere la calce sfiorita (vedi n. 164); si dispone questa in un vaso di vetro o di porcellana mettendola in strato dello spessore di 4-5 cm e non oltre, poi si chiude il vaso con una lastra di vetro, di cemento, di eternit od anche con un foglio di cartone di amianto in cui sono stati praticati due fori. Si fa passare in uno di questi il tubo adduttore del cloro che penetra sin quasi a toccare la calce spenta, nell'altro un tubo per l'uscita dell'aria. I due tubi si assicurano con un po' di gesso. Quando tutto è pronto si fa penetrare del cloro secco (vedi n. 5) sino a riempire totalmente il vaso, poi si chiudono i tubi e si lascia in riposo. Non appena la massima parte del cloro è stata assorbita (se il vaso è di vetro si può seguire l'assorbimento con la diminuzione del colore giallo verdastro caratteristico del cloro), si scuote il vaso per rimuovere la calce spenta, si torna a lasciarla depositare e si introduce una nuova quantità di cloro, ripetendo più volte l'operazione sino a che il cloro non è più assorbito. È bene raffreddare il vaso immergendolo in un bagno di acqua onde evitare che il calore di reazione possa dare origine a clorato di calcio.

169. Ipoclorito di calcio. - 1. La soluzione di questo composto, sempre associato a cloruro di calcio, si prepara facendo agire il cloro su latte di calce mantenuto sotto i 30°:

$$2\ Ca(OH)_2 + 2\ Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\ H_2O$$

Ad es. si trasformano 25 gr di calce viva in latte di calce impiegando 250 cm^3 circa di acqua; si colloca il recipiente che lo contiene in un bagno di acqua fredda e vi si fa gorgogliare una lenta corrente di cloro, il cui passaggio si arresta prima che tutta la calce abbia reagito. Si filtra e si conserva la soluzione in flaconi chiusi, da tenere al buio ed in luogo fresco.

II. Si può anche prepararla sciogliendo in acqua il cloruro di calce. Questo si tritura in un mortaio di vetro o di porcellana con una piccola quantità di acqua in modo da avere una poltiglia fluida, priva di grumi, alla quale si aggiunge dell'acqua agitando bene; si lascia in riposo, si decanta la parte limpida, si rimescola il residuo con dell'altra acqua e dopo nuovo riposo si

torna a decantare la soluzione limpida riunendola alla precedente. Si ripete ancora il trattamento per esaurire totalmente il prodotto. Si ottiene così una soluzione di ipoclorito di calcio più o meno concentrata, vale a dire più o meno ricca in cloro attivo, a seconda della quantità adoperata di acqua e del titolo clorometrico del cloruro di calce.

170. Clorato di calcio. - Il clorato di calcio $Ca(ClO_3)_2$ si prepara facendo gorgogliare un eccesso di cloro su latte di calce; si forma dapprima l'ipoclorito, ma poi questo si trasforma in clorato ed in cloruro:

$$3\ Ca(ClO)_2 \longrightarrow Ca(ClO_3)_2 + 2\ CaCl_2$$

per cui il clorato di calcio è associato a notevoli quantità di cloruro di calcio, difficilmente separabile. Si impiega preferibilmente un latte di calce contenente 150 gr di calce spenta per 1. e si mantiene la temperatura fra 30 e 40°. La soluzione filtrata si concentra poi sino a pellicola; per raffreddamento il clorato di calcio si depone allo stato di cristalli biidrati assieme ad una certa quantità di cloruro.

171. Solfuri di calcio. - I. Il solfidrato di calcio è ottenuto facendo passare una corrente di idrogeno solforato in latte di calce:

$$Ca(OH)_2 + 2\ H_2S \longrightarrow Ca(HS)_2 + H_2O$$

Si fa una poltiglia di 1 p. di calce spenta e non più di 4 p. di acqua e vi si fa passare dell'idrogeno solforato sino a che la massa è diventata liquida; si aggiunge allora una nuova quantità di calce spenta e così via sino a che prendendo una piccola porzione del liquido e raffreddandolo con ghiaccio si vedono separarsi dei cristalli. Si lascia allora in riposo in un recipiente chiuso, si decanta la parte limpida e si fa cristallizzare immergendo il recipiente in ghiaccio pesto. I cristalli hanno forma di prismi incolori, contenenti 5 molecole di acqua di cristallizzazione e vanno conservati al riparo dall'aria. Di solito si impiega la sua soluzione acquosa ottenuta facendo semplicemente gorgogliare l'idrogeno solforato in latte di calce al 10% sino a saturazione; a reazione terminata si filtra.

II. Il solfuro di calcio CaS si prepara riducendo il solfato di calcio con 30 gr di carbone di legna ridotto in polvere impalpabile e 5 gr di colofonia macinata; si impasta la miscela con salda di amido (preparata gelatinizzando a caldo 2 p. di amido in 50 cm^3 di acqua) e si foggia la massa pastosa in piccole biglie che si fanno asciugare all'aria od in stufa. Si introducono successivamente in un crogiolo di terra refrattaria che si chiude con

il coperchio e si riscalda prima dolcemente poi al rosso vivo. Quando la reazione è terminata e la massa si presenta bianca si lascia raffreddare tenendo chiuso il crogiolo, poi si separano i pezzi di solfuro di calcio e si conservano in recipienti chiusi. Il prodotto è fosforescente, cioè esposto alla luce solare e poi portato al buio emana una tenue luce verdastra, azzurrognola o violacea a seconda delle impurezze che contiene.

III. Si ottiene una miscela di vari polisolfuri di calcio, tra cui il tetrasolfuro CaS_4 associati a quantità variabili di tiosolfato di calcio, facendo bollire del latte di calce con acqua; si prendono generalmente:

calce viva	100 gr
fiori di zolfo	150 gr
acqua	1 l.

e si fa bollire per 3/4 di ora - 1 ora agitando: il prodotto della reazione costituisce una poltiglia bruno verdastra, solubile parzialmente in acqua con colorazione gialla.

172. Bisolfito di calcio - I. Inviando una corrente di anidride solforosa (vedi n. 20) in un latte di calce sino a che tutta la calce si è disciolta si ottiene una soluzione di bisolfito di calcio:

$$Ca(OH)_2 + 2\ SO_2 \longrightarrow Ca(HSO_3)_2$$

dalla quale per concentrazione o per neutralizzazione con acqua di calce si depone il solfito $CaSO_3.2H_2O$; i piccoli cristalli bianchi si raccolgono, si lavano con poca acqua, si asciugano rapidamente fra fogli di carta bibula e si conservano in recipienti chiusi.

II. Inviando anidride solforosa in una sospensione acquosa di carbonato di calcio precipitato, questo poco a poco viene trasformato in solfito e poi in bisolfito, che rimane disciolto nell'acqua.

173. Tiosolfato di calcio. - I. Chiamato comunemente iposolfito di calcio, si forma nella ossidazione all'aria del solfuro di calcio, ma lo si prepara riscaldando una soluzione di bisolfito di calcio con un eccesso di zolfo (è bene umettarlo di alcol perché venga subito bagnato dal liquido) sino a che la soluzione non odora più di anidride solforosa ed ha reazione neutra. Si filtra si concentra su bagnomaria a non oltre 60° e si lascia in riposo: il tiosolfato di calcio CaS_2O_3 si depone in cristalli prismatici esaidrati.

II. Lo si ottiene anche facendo passare una corrente di anidride solforosa in una soluzione di polisolfuro di calcio sino a decolorazione ed a scomparsa della reazione alcalina; dopo filtrazione e concentrazione si lascia cristallizzare.

174. Solfato di calcio. - Interessa soltanto la preparazione del così detto « solfato di calcio precipitato » che si presenta come una polvere cristallina bianca in cui il solfato di calcio si trova allo stato di biidrato. Lo si ottiene precipitando con acido solforico diluito o con la soluzione di un solfato alcalino una soluzione di cloruro di calcio, lasciando in riposo per un giorno, raccogliendo il precipitato su un filtro, lavandolo con acqua sino a totale eliminazione dei cloruri solubili (l'acqua di lavaggio deve rimanere limpida quando viene addizionata di nitrato di argento) e facendolo essiccare all'aria.

175. Nitrito di calcio. - Il nitrito di calcio $Ca(NO_2)_2.H_2O$ si prepara riscaldando una soluzione di nitrato di calcio con del piombo spugnoso, quale si ottiene introducendo dello zinco metallico in una soluzione di acetato di piombo (vedi n. 300-IV); quando tutto il nitrato è stato ridotto si fa passare nella soluzione una corrente di idrogeno solforato per precipitare il piombo disciolto, poi si filtra e si concentra a mite calore. Il residuo si purifica facendolo cristallizzare dall'alcol di 80°.

176. Nitrato di calcio. - Il nitrato di calcio $Ca(NO_3)_2$ che si trova in commercio per gli usi di concimazione nella forma di piccoli granuli bianchi opachi, si prepara sciogliendo calce spenta o carbonato di calcio (rottami di marmo, creta, prodotto artificiale) in acido nitrico. Ad es. in 100 cm^3 di acido nitrico della densità 1,33 (36° Bé.) si introduce poco a poco del carbonato di calcio precipitato sino a che non viene più decomposto dall'acido; ne occorrono all'incirca 43 gr. La soluzione si concentra sino a pellicola e si raffredda, il nitrato di calcio si depone in cristalli monoclini contenenti 4 molecole di acqua di cristallizzazione, che a 40° fondono in questa.

177. Fosfuro di calcio. - Utilizzato nella preparazione degli idruri di fosforo (vedi nota al n. 46) il fosfuro di calcio (miscela di vari fosfuri) si prepara riducendo il fosfato di calcio con carbone; la reazione ha luogo solo ad altissima temperatura e si realizza di solito in un forno elettrico. Si ottiene un prodotto che ne contiene una certa quantità quando si riscalda al rosso vivo in un crogiolo tenuto chiuso una miscela formata da 2 p. di fosfato di calcio precipitato e 1 p. di carbone di legna ridotto in polvere fina, che si ricopre poi di un po' di calce viva in polvere.

178. Ipofosfito di calcio. - L' ipofosfito di calcio $Ca(H_2PO_2)_2$ si prepara come è stato indicato al n. 46 sostituendo l'acqua di barite con acqua di calce satura a caldo o meglio con latte di calce diluito (per 100 gr di fosforo si

impiegano 20 gr di calce viva pura); quando tutto il fosforo ha reagito e non si ha più sviluppo degli idruri di fosforo si filtra, si fa passare nel filtrato ancora» caldo una corrente di anidride carbonica per precipitare l'idrossido di calcio che non ha reagito, si torna a filtrare e si concentra il liquido limpido a non oltre 60-70° sino a cristallizzazione. Il prodotto si purifica spingendo la concentrazione sin quasi a secchezza e riprendendo il residuo con alcol di 80° bollente; dopo filtrazione a caldo, si distilla una parte dell'alcol e si fa cristallizzare.

179. Fosfato monocalcico. - I. Il fosfato monocalcico $Ca(H_2PO_4)_2.2\ H_2O$ si prepara nel modo seguente: si mescolano in una capsula 100 gr di fosfato bicalcico con 130 gr di acido fosforico a 38° Bé. e si riscalda per circa un'ora la massa pastosa su bagnomaria a 50°; si aggiungono in seguito da 80 a 100 cm^3 di acqua, si riscalda alla ebollizione per circa un quarto d'ora poi si filtra. Il residuo si lava più volte con acqua bollente per portare in soluzione tutto il fosfato monocalcico che si è formato secondo la reazione rappresentata dalla equazione che segue

$$CaHPO_4 + H_3PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2$$

poi si evapora ad una temperatura non oltrepassante i 90° il liquido filtrato addizionato delle acqua di lavaggio sino a raggiungere la densità di 1,45; per raffreddamento il fosfato monocalcico si depone in cristalli lamellari, deliquescenti, che si raccolgono, si fanno asciugare fra fogli di carta bibula e si conservano in un flacone chiuso. Essi trattengono dell'acido fosforico libero; per privarli di questo acido la loro soluzione acquosa si concentra sino a secchezza, si lava più volte il residuo con una miscela di alcol ed etere, poi lo si scioglie nuovamente in acqua e si fa cristallizzare.

II. Si può partire anche dal fosfato tricalcico gelatinoso (vedi n. 181) addizionandolo ad una soluzione di acido fosforico in modo da determinare la reazione:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ H_3PO_4 \longrightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2$$

Ad es. si prendono 100 gr di acido fosforico della densità 1,35 e si aggiunge del fosfato tricalcico gelatinoso a piccole porzioni, sempre agitando, sino a che una nuova porzione rimane indisciolta; a questo punto si aggiungono ancora alcune gocce di acido fosforico che chiarificano il liquido, il quale si concentra nel modo sopra detto.

III. Lo si può ottenere allo stato impuro esaurendo con acqua il comune perfosfato di ossa o minerale adoperato come concime; la soluzione contiene oltre al fosfato monocalcico anche delle quantità variabili di acido solfo-

rico libero, di solfato di calcio, ecc.

180. Fosfato bicalcico - 1. Corrisponde alla formula $CaHPO_4$ e lo si prepara precipitando una soluzione di fosfato disodico (vedi n. 134) con cloruro di calcio:

$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 \longrightarrow CaHPO_4 + 2\ NaCl$$

Si sciolgono ad es. 100 gr di fosfato bisodico in circa 700 cm^3 di acqua, si rende la soluzione debolmente acida aggiungendo alcuni cm^3 di acido cloridrico diluito e poi si introduce rimescolando bene una soluzione di 65 gr di cloruro di calcio cristallizzato in 250 cm^3 di acqua. La miscela si lascia in riposo per parecchie ore durante le quali il precipitato dapprima gelatinoso acquista una struttura cristallina. Lo si lava dopo decantazione con acqua fredda, poi lo si raccoglie in un filtro e lo si continua a lavare con acqua fredda (a caldo tende a passare allo stato di fosfato tricalcico e monocalcico) sino a che l'acqua di lavaggio non precipiti più con nitrato di argento (assenza di cloruri), indi si fa seccare all'aria od in stufa ma a bassa temperatura. Se la soluzione del fosfato bisodico non viene acidificata precipita del fosfato tricalcico. Se invece del cloruro di calcio cristallizzato si impiega il cloruro di calcio fuso (vedi n. 167-IV) ne occorrono 32 gr; poiché esso contiene dell'ossicloruro di calcio poco solubile si deve portarlo in soluzione aggiungendo poco a poco dell'acido cloridrico; in tal caso non è più necessario acidificare con quest'acido la soluzione di fosfato bisodico.

II. Può venir preparato allo stato greggio dalla farina di ossa o dalle fosforiti macinate. Ad es. 100 gr di farina di ossa si impastano con 50 gr di acido cloridrico concentrato diluiti con circa egual volume di acqua; dopo qualche tempo si aggiunge alla poltiglia dell'acqua e si porta in tal modo in soluzione il fosfato monocalcico, l'acido fosforico ed il cloruro di calcio che si sono formati a spese del fosfato tricalcico. Si filtra e si aggiunge alla soluzione dell'ammoniaca diluita versandola a piccole porzioni per non neutralizzare completamente l'acido cloridrico libero eccedente. Precipita il fosfato bicalcico che si lava e si raccoglie come sopra si è detto.

181. Fosfato tricalcico.- I. È il costituente minerale delle ossa e delle fosforiti e si può avere allo stato non molto puro da queste materie prime procedendo come è stato indicato per il fosfato bicalcico, ma aggiungendo ammoniaca in leggero eccesso; il fosfato tricalcico precipita come massa gelatinosa bianca, che si raccoglie, si lava con acqua e si fa asciugare. Essiccando assume una struttura cristallina.

II. Il prodotto puro si ottiene precipitando con fosfato bisodico una solu-

zione di cloruro di calcio addizionata di ammoniaca

$$3\ CaCl_2 + 2\ NH_4OH + 2\ Na_2HPO_4 \longrightarrow$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ NaCl + 2\ NH_4Cl + 2\ H_2O$$

Si sciolgono 70 gr di cloruro di calcio cristallizzato (o la quantità corrispondente del sale fuso) in 250 cm^3 di acqua, si aggiungono 20 gr di ammoniaca della densità 0,920 ed eventualmente si filtra; a parte si sciolgono 100 gr di fosfato bisodico in 500 cm^3 di acqua addizionata di 5 gr di ammoniaca e si porta alla ebollizione aggiungendo sotto buon rimescolamento la prima soluzione. Precipita il fosfato tricalcico; si lascia raffreddare, poi si raccoglie il precipitato, lo si lava fino a completa eliminazione dei cloruri (una porzione dell'ultima acqua di lavaggio, acidificata con acido nitrico, non deve intorbidare per aggiunta di nitrato di argento) e lo si fa seccare.

182. Arseniato di calcio. - I. L'arseniato tricalcico $Ca_3(As_4O_4)_2$ si ottiene come polvere bianca leggera neutralizzando a caldo una soluzione di acido arsenico (vedi n. 56) con del latte di calce; il precipitato è raccolto, lavato con acqua ed asciugato all'aria od in stufa.

II. Si può ottenerlo anche precipitando una soluzione di arsenito sodico (vedi n. 140) con una soluzione di cloruro di calce commerciale eventualmente addizionata di calce spenta se questa non è presente in quantità adeguata; si arresta l'introduzione del cloruro di calce quando nella miscela esiste del cloro attivo, per cui una goccia del liquido deposta su una cartina di salda d'amido iodurata fornisce la macchia caratteristica blu nera del cosiddetto ioduro di amido. Si raccoglie il precipitato e dopo lavaggio lo si asciuga.

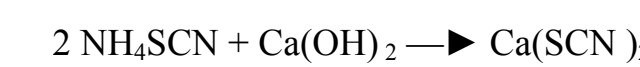
183. Carbonato di calcio. - Si prepara il carbonato di calcio $CaCO_3$ nella forma commerciale indicata con il nome di « carbonato di calcio precipitato » per doppia decomposizione fra cloruro di calcio e carbonato sodico:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2\ NaCl$$

Ad es. si sciolgono 100 gr di cloruro di calcio fuso (oppure la quantità corrispondente del sale cristallizzato) in circa 500 cm^3 di acqua ed alla soluzione, filtrata se non è limpida, si aggiungono 260 gr di carbonato sodico cristallizzato (o la quantità corrispondente di soda Solvay) disciolti in altri 500 cm^3 di acqua. Si raccoglie il precipitato, lo si lava con acqua sino a che le acque di lavaggio non precipitano più con il nitrato di argento e lo si fa asciugare.

La precipitazione del carbonato di calcio effettuata alla temperatura ordinaria conduce ad un prodotto amorfo; a caldo assume una struttura cristallina e diventa più pesante.

184. Tiocianato di calcio. - Il tiocianato di calcio $Ca(SCN)_2$, chiamato comunemente solfocianuro di calcio, si ottiene riscaldando il tiocianato di ammonio con calce spenta:

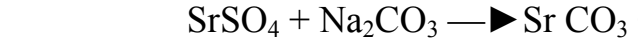


$$2\ NH_4SCN + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(SCN)_2 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O$$

Si pongono ad es. in un pallone 100 gr di tiocianato di ammonio (vedi n. 162) e 200 cm^3 di acqua, si aggiunge un latte di calce proveniente da circa 40 gr di calce viva e si riscalda progressivamente alla ebollizione. L'ammoniaca che si libera può venir ricuperata facendola assorbire da acqua. Quando cessa lo sviluppo del gas ammoniacale si filtra, si concentra il filtrato sino a secchezza e si riprende il residuo con alcol bollente; dalla soluzione alcolica, dopo aver ricuperato una parte del solvente per distillazione, si depone per raffreddamento il tiocianato di calcio in cristalli bianchi triidrali.

185. Nitrato di stronzio. - I. Adoperato in pirotecnia il nitiato di stronzio $Sr(NO_3)_2$ si prepara decomponendo con acido nitrico il carbonato di stronzio che si trova in natura nel minerale stronzianite. II carbonato va introdotto a piccole porzioni per regolare lo sviluppo dell'anidride carbonica. Quando tutto l'acido è stato trasformato si filtra, si concentra la soluzione sino a cristallizzazione. Dalle soluzioni calde il nitrato di stronzio si depone in cristalli ottaedrici anidri, mentre dalle soluzioni sature a freddo si separa in cristalli monoclini che trattengono 4 molecole di acqua di cristallizzazione.

II. Si può partire dal solfato di stronzio naturale (celestite) riducendolo in solfuro seguendo le istruzioni date per il solfuro di bario (vedi n. 191) oppure trasformandolo in carbonato; tanto il solfuro che il carbonato si trattano in seguito con acido nitrico procedendo come è stato indicato al n. 1. Per trasformare il solfato di stronzio in carbonato si prendono ad es. 100 gr di celestite polverizzata finemente e si fanno bollire per 1-2 ore con 100 gr di soda Solvay e 500 cm^3 di acqua sostituendo man mano quella che evapora. Ha luogo la reazione:



$$SrSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Sr\ CO_3 + Na_2SO_4$$

Dopo questo tempo si raccoglie, il residuo che contiene il carbonato di

stronzio assieme alla celestite inalterata, lo si lava più volte in acqua bollente e poi lo si decompone con acido nitrico.

III. Poiché i minerali di stronzio contengono quasi sempre dei composti del bario il nitrato di stronzio ottenuto nel modo sopra indicalo trattiene quantità variabili di nitrato di bario. Lo si purifica procedendo come segue: il prodotto greggio lo si scioglie in circa 10 volte il suo peso di acqua e si aggiunge alla soluzione del bicromato potassico sino a colorazione leggermente gialla; il bario presente precipita allo stato di cromato. Si lascia in riposo per 24 ore, poi si filtra e si decompone l'eccesso di bicromato mediante aggiunta di una soluzione di anidride solforosa sino a che il liquido ha preso la colorazione verde caratteristica dei sali cromici. Si riscalda alla ebollizione per allontanare l'eccesso di anidride solforosa, si addiziona di un po' di carbonato di stronzio per precipitare l'idrossido di cromo. Dopo filtrazione si ha una soluzione di nitrato di stronzio puro che si concentra sino a cristallizzazione.

186. Ossido di bario. - I. Il carbonato di bario si trasforma difficilmente in ossido per riscaldamento se non lo si mescola con carbone onde ridurre l'anidride carbonica in ossido di carbonio ed impedire in questo modo che torni a fissarsi sull'ossido. Si mescolano intimamente ad es. 100 gr di carbonato di bario (vedi n. 200) con 10 gr di nerofumo e la miscela si impasta con salda di amido (2 gr di amido gelatinizzato per riscaldamento con circa 50 cm^3 di acqua); la massa pastosa si foggia in tante piccole biglie che si fanno asciugare all'aria ed in stufa. Quando sono secche si introducono in un crogiolo di terra refrattaria, si ricoprono con un po' di polvere di carbone si legna e, chiudendo il crogiolo con il coperchio, si riscalda per circa 2 ore al rosso vivo. Si lascia raffreddare sempre tenendo chiuso il coperchio, poi si esporta il carbone superficiale; rimane come residuo dell'ossido di bario mescolato con un po' di carbone, il quale non reca danno quando l'ossido è impiegato nella preparazione dell'idrossido.

II. Più comodamente si riesce ad ottenerlo per calcinazione del nitrato di bario mescolato con carbone. Si prendono 100 gr del nitrato e 18 gr di carbone di legna in polvere e si pongono in un crogiolo di ferro che poi si riscalda fortemente per iniziare la decomposizione. Non appena la reazione ha avuto inizio non vi è più bisogno di riscaldare. Quando la reazione è terminata si lascia raffreddare alquanto, poi si immerge rapidamente il crogiolo in un bagno di acqua avendo cura che questa non penetri nell'interno; in conseguenza del nuovo raffreddamento la barite si stacca dalle pareti del crogiolo. La si frantuma rapidamente onde sottrarla all'azione dell'umidità e dell'anidride carbonica atmosferica. Va conservata in recipienti ben chiusi.

187. Perossido di bario. - I. La preparazione del perossido di bario BaO_2 non è facilmente realizzabile in laboratorio. Si prende un tubo di vetro poco fusibile (tubi per combustioni) lungo circa un m., lo si riempie di ossido di bario in polvere, lo si ricalda al rosso scuro e quando la temperatura corrispondente è stata raggiunta si fa passare dell'ossigeno secco sino a che questo gas non viene più assorbito. Non si deve riscaldare sopra 800° altrimenti il perossido di bario si decompone rigenerando l'ossido. A reazione terminata, si lascia raffreddare e si raccoglie il prodotto che si conserva in recipienti chiusi.

II. L'idrato di perossido di bario $BaO_2.6H_2O$ che gli acidi decompongono più facilmente si prepara come è stato descritto parlando del perossido di idrogeno (vedi n. 3).

188. Idrossido di bario. - I. L'idrossido di bario $Ba(OH)_2$ o barite caustica si prepara spegnendo l'ossido di bario con acqua. In una capsula di porcellana si pongono alcuni pezzi di questo composto ottenuto di recente e vi si fa cadere sopra poco a poco una piccola quantità di acqua, la quale è tosto assorbita con forte sviluppo di calore; i pezzi rigonfiano e si riducono in polvere. Si spappola poi questa con una quantità limitata di acqua e si porta all'ebollizione; l'idrossido di bario si scioglie. Si filtra a caldo; dal filtrato per raffreddamento si ottengono dei cristalli contenenti 8 molecole di acqua di cristallizzazione. Si separano rapidamente dall'acqua madre, si asciugano fra fogli di carta bibula e si conservano in recipienti chiusi.

II. Si può anche prepararlo dal solfuro di bario facendo bollire la sua soluzione con dell'ossido di rame:

$$BaS + CuO + H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + CuS$$

Per raffreddamento della soluzione filtrata a caldo e concentrata si separa l'idrossido di bario cristallizzato.

III. L'idrossido di bario è solubile in acqua; 100 p. di questa sciolgono 7,4 p. dell'idrossido cristallizzato a 20°, mentre ne sciolgono 38,75 p. a 80° (90,8 dell'idrossido anidro). La soluzione acquosa, chiamata « acqua di barite », si prepara comunemente sciogliendo l'idrossido cristallizzato in circa 20 volte il peso di acqua calda, filtrando l'eventuale deposito; va conservata in flaconi chiusi per evitare la fissazione dell'anidride carbonica atmosferica.

189. Cloruro di bario. - Il cloruro di bario $BaCl_2$, che cristallizza con 2 molecole di acqua e non è deliquescente come gli analoghi sali di calcio e di stronzio, può venir preparato con diversi metodi.

I. Se si parte dal carbonato di bario naturale che forma il minerale vitterite o da quello prodotto per via chimica se ne prendono ad es. 100 gr e si aggiungono poco a poco a 100 cm^3 di acido cloridrico concentrato diluito con circa 300 cm^3 di acqua; si produce un vivo sviluppo di anidride carbonica:

$$BaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Quando tutto il carbonato di bario ha reagito si porta alla ebollizione, se ne aggiunga ancora un poco per saturare l'acido cloridrico eccedente e precipitare il ferro, l'alluminio e le altre impurezze apportate dal minerale; si prolunga l'ebollizione sempre mantenendo in eccesso il carbonato di bario sino a che una porzione del liquido rimane limpida quando venga addizionata di alcuni cm^3 di acqua di barite. A questo punto si filtra, si lava il residuo rimasto nel filtro con acqua bollente e si concentra il filtrato addizionato delle acque di lavaggio sino ad inizio di cristallizzazione. Per raffreddamento il cloruro di bario si depone in tavole rombiche. Lo si purifica con una nuova cristallizzazione.

II. Partendo dal solfuro di bario (vedi n. 191) si prendono ad es. 100 gr del prodotto greggio, se ne mettono in disparte alcuni gr ed il rimanente si sospende in acqua in modo da ottenere una poltiglia molto fluida, alla quale si aggiunge poco a poco dell'acido cloridrico diluito; poiché nella reazione:

$$BaS + 2\ HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2S$$

si sviluppa dell'idrogeno solforato è bene fare il trattamento sotto la cappa. Quando tutto il solfuro è decomposto si porta all'ebollizione e si aggiunge il solfuro di bario tenuto a parte affinché esso neutralizzi l'eventuale eccesso di acido e precipiti le impurità presenti. Il liquido deve avere alla fine una debole reazione alcalina. Si filtra, si rende il filtrato leggermente acido addizionandolo di acido cloridrico, poi si evapora sino a cristallizzazione incipiente e si lascia raffreddare.

III. Avendo a disposizione il solfato di bario naturale od artificiale si prepara una miscela di questo composto con cloruro di calcio e carbone di legna in polvere presi ad es. nelle proporzioni che seguono:

solfato di bario	100 p.
cloruro di calcio	68
carbone di legna	36

Affinché la miscela risulti molto intima il solfato di bario ed il carbone di legna vengono impastati con il cloruro di calcio sciolto preventivamente nella quantità sufficiente di acqua: la pasta viene essiccata in stufa, poi pol-

verizzata ed introdotta in un crogiolo che, dopo essere stato chiuso con il coperchio si riscalda al rosso. Quando la massa è fusa, la si cola su una lastra di marmo e dopo raffreddamento si riduce in frammenti che si fanno bollire con acqua acidificata leggermente con acido cloridrico. La soluzione filtrata viene successivamente concentrata sino a che per raffreddamento il cloruro di bario formatosi cristallizza; il prodotto viene purificato con una nuova cristallizzazione condotta in presenza di una piccola quantità di acido cloridrico onde facilitare l'eliminazione del cloruro di calcio trattenuto.

190. Clorato di bario. - Adoperato in pirotecnia il clorato di bario Ba $(ClO_3)_2$ può essere ottenuto saturando con cloro a caldo una sospensione acquosa di idrossido di bario; è però difficile separarlo totalmente dal cloruro di bario che si forma contemporaneamente. Si preferisce prepararlo neutralizzando con idrossido di bario una soluzione di acido clorico (vedi n. 9).

191. Solfuri di bario. - I. Il solfidrato di bario $Ba(HS)_2$ si prepara facendo passare una corrente di idrogeno solforato in acqua di barite o nella soluzione di solfuro di bario, il quale sciogliendosi nell'acqua si decompone in idrossido ed in solfidrato:

$$2\ BaS + 2\ H_2O \longrightarrow Ba\ (OH)_2 + Ba(HS)_2$$

Dalla soluzione concentrata si depone in cristalli bianchi tetraidrati.

II. Il solfuro di bario BaS si ottiene allo stato greggio riducendo il solfato di bario con carbone procedendo come è stato indicato per il solfuro di calcio (vedi n. 171-II). È anch'esso fosforescente. Va conservato al riparo dall'aria per evitare la sua ossidazione in solfato e tiosolfato.

III. I polisolfuri di bario si preparano in modo analogo ai polisolfuri di calcio (vedi n. 171-III) facendo bollire con zolfo un latte di barite caustica. Si formano anche nella ebollizione con zolfo di una soluzione di solfuro di bario o riscaldando verso i 350° una miscela di solfuro di bario solido e di zolfo.

192. Ditionato di bario - Questo composto, a cui corrisponde la formula BaS_2O_6 si prepara trattando l'analogo sale di manganese con idrossido di bario. A tale scopo si sospendono ad es. 100 gr di pirolusite finemente polverizzata in 500 cm^3 di acqua e raffreddando con un bagno di acqua si satura con anidride solforosa; questa dà origine al ditionato di manganese:

$$MnO_2 + 2\ SO_2 \longrightarrow MnS_2O_6$$

Quando il gas non è più assorbito si filtra e si aggiunge una soluzione concentrata di idrossido di bario sino a reazione alcalina, si separa per filtrazione il solfato di bario precipitato (proviene dal solfato di manganese che si forma per azione parziale del biossido di manganese sul ditionato:

$$MnO_2 + MnS_2O_6 \longrightarrow 2\ MnSO_4$$

e si evapora il filtrato su bagnomaria sino a pellicola. Per raffreddamento si ottengono dei cristalli bianchi bi-idrati.

193. Tetrationato di bario. - Il tetrationato di bario BaS_4O_6 si può avere per azione del iodio sopra il tiosolfato di bario:

$$2\ BaS_2O_3 + I_2 \longrightarrow BaS_4O_6 + BaI_2$$

Ad es. si sospendono 20 gr di tiosolfato di bario in un po' di acqua e si introduce a piccole dosi del iodio polverizzato sino a che la miscela prende una colorazione bruna permanente. La massa semisolida si esaurisce con alcol che scioglie il ioduro di bario ed il iodio in eccesso, lasciando il tetrationato di bario, che non si può far cristallizzare dall'acqua perché questa lo decompone a caldo.

194.Tiosolfato di bario. - II tiosolfato di bario BaS_2O_3 si prepara per doppia sostituzione fra il tiosolfato di sodio (vedi n. 120) ed il cloruro di bario. Si prendono ad es. 100 gr di tiosolfato sodico e si sciolgono in circa 400 cm^3 di acqua bollente; alla soluzione si aggiunge quella preparata con 50 gr di cloruro di bario e 300 cm^3 di acqua; si depone per raffreddamento il tiosolfato di bario, che si raccoglie su un filtro, si lava con poca acqua fredda e si fa seccare all'aria.

195. Solfato di bario. - Questo composto si trova nella baritina o spato pesante, ma allo stato puro come polvere bianca cristallina indicata con il nome di « solfato di bario precipitato » lo si ottiene come sottoprodotto in molte preparazioni chimiche (vedi perossido di idrogeno n. 3) oppure addizionando acido solforico diluito o la soluzione di un solfato alcalino od una soluzione di cloruro di bario. La precipitazione del solfato di bario va fatta a caldo affinché le particelle assai fini si ingrossino e si separino meglio per filtrazione. Il prodotto si lava poi con acqua bollente sino a totale eliminazione dei cloruri solubili.

196. Nitrito di bario. - Viene preparato nello stesso modo indicato al n.

175 per il nitrito di calcio. Può anche ottenersi facendo assorbire da acqua di barite i vapori di ossido e di biossido di azoto che si liberano riscaldando in un pallone l'acido nitrico fumante (vedi nr. 39-II):

$$Ba(OH)_2 + NO + NO_2 \longrightarrow Ba(NO_2)_2 + H_2O$$

La soluzione si concentra sino a cristallizzazione; si purificano i cristalli dal nitrato di bario che si è pure formato nella reazione sciogliendoli a caldo in alcol di 95° e facendo nuovamente cristallizzare la soluzione filtrata.

197. Nitrato di bario. - 1. Adoperato principalmente in pirotecnia per fuochi verdi il nitrato di bario $Ba(NO_3)_2$ si prepara decomponendo il carbonato od il solfuro di bario con acido nitrico procedendo come è stato indicato ai n. 189 - I e II. Dalla soluzione finale concentrata sino a che segna a caldo 22-24° Bé. si ottiene il nitrato di bario in cristalli ottaedrici; una nuova quantità, allo stato di polvere cristallina, si ricupera dalle acque madri addizionandole di acido nitrico concentrato.

II. Lo si ottiene anche trattando a caldo una soluzione di cloruro di bario con una di nitrato sodico:

$$BaCl_2 + 2\ NaNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 + 2\ NaCl$$

Si sciolgono ad es. 100 gr di cloruro di bario in 200 cm^3 di acqua bollente e vi si aggiungono 70 gr di nitrato sodico sciolti in 100 cm^3 di acqua pure bollente; il nitrato di bario meno solubile si depone per raffreddamento. Lo si purifica facendo ricristallizzare nell'acqua a cui si aggiunge un po' di acido nitrico.

Il nitrato di sodio può venir sostituito vantaggiosamente da quello di calcio.

198. Ipofosfito di bario. - La preparazione di questo sale, a cui corrisponde la formula $Ba(H_2PO_4)_2.H_2O$, è stata indicata a proposito dell'acido ipofosforoso (vedi n. 46).

199. Fluosilicato di bario. - I. Il fluosilicato di bario viene preparato neutralizzando una sospensione acquosa di idrossido di bario con acido fluosilicico (vedi n. 83):

$$Ba(OH)_2 + H_2SiF_6 \longrightarrow BaSiF_6 + 2\ H_2O$$

Il fluosilicato di bario precipita allo stato di polvere bianca amorfa che a

caldo assume la struttura cristallina.

II. Si può anche far reagire l'acido fluosilicico con il solfuro di bario, nel qual caso liberandosi idrogeno solforato la reazione si effettua sotto la cappa.

200. Carbonato di bario. - Si trova in natura nel minerale vitterite; volendolo ottenere artificialmente si applicheranno i due metodi seguenti:

1. Si precipita una soluzione di cloruro di bario portata alla ebollizione con un leggero eccesso di carbonato sodico anch'esso in soluzione calda; si prendono ad es. 100 gr del sale baritico e circa altrettanto di soda cristallizzata. Il precipitato bianco è raccolto dopo raffreddamento, lavato con acqua bollente sino a totale eliminazione dei sali solubili e fatto asciugare all'aria.

2. Si può ottenerlo anche dal solfato di bario per trattamento con carbonato sodico:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3 + Na_2SO_4$$

La reazione effettuata per via umida procedendo come è stato descritto per il carbonato di stronzio (vedi nitrato di stronzio n. 185-II) non conduce a buona resa a differenza di quanto avviene se il trattamento è fatto per via secca. Questo si conduce nel modo seguente: 100 p. di solfato di bario naturale ridotto in polvere fina si mescolano intimamente con 70 gr di carbonio sodico secco e 130 p. di carbonato potassico; la miscela si introduce in un crogiolo che si porta gradatamente al rosso. Quando la massa è totalmente fusa la si cola sopra un lastra di ferro e dopo raffreddamento si frantuma e si riduce in polvere, la quale viene fatta bollire con acqua per portare in soluzione l'eccesso dei carbonati alcalini ed i solfati che hanno preso origine nella doppia sostituzione. Il residuo, raccolto per filtrazione, si lava ancora con acqua calda e si asciuga all'aria.

Per eliminare le piccole quantità di solfato di bario che possono trovarsi conviene sciogliere il carbonato di bario in acido cloridrico diluito e poi precipitare la soluzione di cloruro di bario con carbonato sodico.

201. Tiocianato di bario. - Questo composto della formula $Ba(CNS)_2$ si prepara in modo analogo al tiocianato di calcio (vedi n. 184), cioè riscaldando il tiocianato di ammonio con barile caustica; forma cristalli bianchi deliquescenti.

202. Ossido di magnesio. - Indicato anche con i nomi di « magnesia, magnesia calcinata, magnesia caustica, magnesia usta », l'ossido di magnesio si ottiene per calcinazione del carbonato di magnesio naturale (magnesi-

te e varietà) o del carbonato basico di magnesio (vedi n. 209); da questo ultimo prodotto lo si ottiene allo stato puro. La calcinazione si fa al rosso scuro in crogioli di terra refrattaria o di gres e si prolunga sino a che un campione della massa non fa più effervescenza quando è trattato con acido solforico o cloridrico diluito. Risulta una polvere bianca, inodore, del peso specifico compreso fra 2,7 e 3, la quale porta il nome di « magnesia leggera».

Se la calcinazione si effettua al rosso vivo dopo aver fortemente compresso il carbonato di magnesio nel crogiolo, si ottiene una polvere bianca, del peso specifico variante da 3,5 a 3,8 che è meno attaccata a freddo dagli acidi diluiti della precedente. Viene chiamata « magnesia pesante ».

203. Idrossido di magnesio. L'idrossido di magnesio $Mg(OH)_2$ si prepara facendo bollire per almeno 30 minuti della magnesia leggera (vedi n. precedente) con 20-30 volte il suo peso di acqua; si raccoglie il prodotto sopra un filtro e lo si secca all'aria oppure in stufa ad una temperatura non oltrepassante i 50-60°.

204. Cloruro di magnesio. - I. Si prepara decomponendo il carbonato di magnesio naturale od il carbonato basico con acido cloridrico diluito con il doppio volume di acqua; quando tutto il carbonato è decomposto si filtra se è necessario e si concentra sino alla densità di 1,39 (42° Bé.). Per raffreddamento il cloruro di magnesio si depone in cristalli incolori, contenenti 6 molecole di acqua di cristallizzazione, assai deliquescenti.

Il sale anidro non può ottenersi disidratando per riscaldamento il cloruro cristallizzato poiché sotto l'azione del calore esso perde acido cloridrico e si trasforma in ossicloruro:

$$MgCl_2 + H_2O \longrightarrow MgCl.OH + HCl$$

Per preparare il cloruro di magnesio anidro si deve partire dal cloruro doppio di magnesio e ammonio che si ottiene mescolando il sale cristallizzato con egual peso di cloruro ammonico in presenza di una piccola quantità di acqua: evaporando a secco e poi calcinando fortemente, il cloruro di ammonio volatilizza e lascia il cloruro di magnesio allo stato anidro. Innalzando la temperatura fonde in un liquido limpido, mobile; lo si cola su una lastra di ferro ove solidifica in una massa cristallina. Va conservato in recipienti chiusi,

II. Si ottiene ancora decomponendo il solfato di magnesio con cloruro di sodio:

$$MgSO_4 + 2\ NaCl \longrightarrow MgCl_2 + Na_2SO_4$$

Si sciolgono 100 gr di solfato di magnesio cristallizzato e 50 gr di cloruro di sodio in circa 200 cm^3 di acqua; la soluzione si raffredda fortemente tenendo il recipiente che la contiene in una miscela di ghiaccio e sale. Il solfato di sodio meno solubile si depone. Quando la cristallizzazione di questo sale è terminata, si filtra a freddo, poi si concentra il filtrato sino alla densità sopra indicata e si lascia cristallizzare il cloruro di magnesio.

205. Solfato di magnesio. - I. Il solfato di magnesio $MgSO_4.7H_2O$ (sale canale, sale inglese, sale di Sedlitz) si prepara decomponendo il carbonato di magnesio naturale od il carbonato basico artificiale con acido solforico diluito. Si prendono ad es. 100 cm^3 di acido solforico al 20% e si addizionano del carbonato di magnesio aggiunto a piccole proporzioni sino a che cessa di reagire anche per moderato riscaldamento. Si filtra, si concentra a 40° Bé. e si lascia cristallizzare. Se la concentrazione è spinta in modo che il sale si depone ad una temperatura superiore ai 30° i cristalli sono di forma ottaedrica e contengono solo 6 molecole di acqua di cristallizzazione.

Se si parte dalla dolomite (carbonato di calcio e magnesio) il trattamento con acido solforico conduce a solfato di magnesio ed a solfato di calcio; questo si deposita in gran parte, il rimanente rimane assieme al sale magnesiaco.

III. Il prodotto ottenuto dalla magnesite o dalla dolomite contiene sovente dei sali di ferro che lo colorano in giallo; per depurarlo lo si scioglie in acqua, si fa gorgogliate nella soluzione acquosa del cloro per qualche minuto, poi si riscalda all'ebollizione e si aggiunge un po' di ossido di magnesio, il quale precipita il ferro allo stato di idrossido. Dopo filtrazione si concentra e si lascia cristallizzare.

206. Azoturo di magnesio. - Lo si ottiene per azione dell'azoto sul magnesio riscaldato al rosso:

$$3\ Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3\ N_2$$

Si riempie un tubo di vetro poco fusibile (tubo per combustioni) di limatura di magnesio non ossidata, lo si pone sopra un fornello e vi si fa passare una corrente di azoto (vedi n. 29); quando l'aria è stata scacciata si riscalda elevando gradatamente la temperatura sino a raggiungere il calor rosso. In breve il magnesio si trasforma in una massa verde giallastra di azoturo, che si toglie dopo raffreddamento. Va conservato in recipienti chiusi perché l'umidità lo decompone in idrossido di magnesio ed ammoniaca con svi-

luppo di calore.

207. Nitrato di magnesio. - Il nitrato di magnesio $Mg(NO_3)_2.H_2O$ si prepara procedendo come è stato indicato per il solfato, cioè decomponendo il carbonato di magnesio con acido nitrico; la soluzione va fortemente concentrata affinché il sale cristallizzi.

208. Fosfato magnesico-ammonico. - Corrisponde alla formula $MgNH_4PO_4.6H_2O$ e si prepara nel modo seguente: si sciolgono 38 gr di fosfato bisodico cristallizzato (vedi n. 131) e 15 gr di cloruro ammonico in 500 cm^3 di acqua e a parte si fanno sciogliere 25 gr di solfato di magnesio cristallizzato in altrettanti cm^3 di acqua. Le due soluzioni sono unite e addizionate di 100 cm^3 di ammoniaca concentrata, la quale va aggiunta poco a poco agitando. Si lascia in riposo in un ambiente caldo e dopo 24 ore si separa il precipitato bianco cristallino di fosfato sodico ammonico:

$$Na_2HPO_4 + MgSO_4 + NH_4OH \longrightarrow MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Lo si raccoglie, lo si lava con acqua leggermente ammoniacale; e lo si fa asciugare rapidamente all'aria.

Poiché questo sale tende a formare delle soluzioni soprasature si facilita la sua precipitazione aggiungendone alla soluzione qualche cristallino oppure provocandone la formazione strofinando le pareti del recipiente con un agitatore.

209. Carbonato di magnesio. - **I.** Il carbonato di magnesio $MgCO_3$ si trova in natura nel minerale magnesite (giobertite, baldisserite, ecc.) e associato con il carbonato di calcio nella dolomite. Allo stato di cristalli prismatici contenenti 3 molecole di acqua di cristallizzazione si ottiene decomponendo il bicarbonato di magnesio (esiste solo in soluzione acquosa), il quale si prepara saturando con anidride carbonica una sospensione acquosa di carbonato basico di magnesio:

$$MgCO_3.Mg(OH)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ Mg(HCO_3)_2$$

La soluzione filtrata lasciata esposta all'aria abbandona poco a poco il carbonato di magnesio; la precipitazione di questo sale avviene rapidamente se si riscalda a 50°:

$$Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow MgCO_3 + H_2O + CO_2$$

II. Precipitando la soluzione di un sale di magnesio con quella di un carbonato alcalino si ottiene un carbonato basico di magnesio la cui composizione non è definita dipendendo principalmente dalla temperatura alla quale avviene la precipitazione; lo si può considerare come formato da carbonato e da idrossido di magnesio e gli si dà la formula $MgCO_3.Mg(OH)_2$. Il prodotto commerciale è chiamato « magnesia alba ». Ecco come lo si può preparare: Si sciolgono 50 gr di solfato di magnesio cristallizzato in 200 cm^3 di acqua e a parte 150 gr di carbonato sodico pure cristallizzalo in 300 cm^3 di acqua calda. Si porta la prima soluzione alla ebollizione e si aggiunge poco a poco agitando e continuando a far bollire la soluzione di carbonato sodico. Si osserva lo sviluppo di anidride carbonica e la deposizione di un precipitato bianco voluminoso. Quando tutto il carbonato di sodio è stato introdotto si fa ancora bollire per qualche minuto, poi si lascia raffreddare e si filtra. Il precipitato si lava con acqua tiepida e poi lo si fa seccare. Per averlo in pani il prodotto ancora umido è compresso in forme di legno o di cartone.

210. Siliciuro di magnesio. - Si ottiene questo composto, avente la formula Mg_2Si, riscaldando fortemente una miscela di sabbia silicea con magnesio:

$$SiO_2 + 4\ Mg \longrightarrow Mg_2Si + 2\ MgO$$

Si mescolano intimamente 1 p. di silice macinata in polvere fina con 1,5 p. di magnesio metallico in limatura, si pone la miscela in un crogiolo e la si ricopre di uno strato di cloruro sodico disidratato; si riscalda poi al rosso per qualche tempo e dopo raffreddamento si toglie il cloruro di sodio e si isola il siliciuro di magnesio formatosi, il quale si presenta in laminette di splendore metallico. Per la preparazione degli idruri di silicio (vedi n. 80) può servire il prodotto greggio.

211. Zinco metallico. - Lo zinco del commercio contiene sovente dell'arsenico e dell'antimonio, la cui eliminazione si raggiunge applicando uno dei procedimenti che seguono:

1. Si introduce lo zinco granulato in un crogiolo di terra contenente del nitrato di potassio allo stato di fusione; avviene una reazione vivace in conseguenza della ossidazione dell'arsenico, dell'antimonio ed anche di una parte dello zinco, per cui è necessario aggiungere questo metallo poco a poco. Alla fine si lascia raffreddare, si toglie il blocco di zinco fuso, lo si priva della scoria bianca che lo ricopre e si torna a fonderlo per colarlo poi nella lingottiera o nell'acqua fredda a seconda che lo si vuole avere in ba-

stoncini od in granaglia.

2. Si fonde lo zinco in un crogiolo e vi si proietta, agitando, circa il 5% di cloruro di magnesio anidro; si svolgono dei fumi bianchi di cloruro di zinco, i quali trascinano l'arsenico e l'antimonio trasformati anch'essi in cloruri. Quando è cessata la produzione dei fumi si lascia raffreddare, si pulisce lo zinco e lo si torna a fondere per la sua colata successiva.

212. Ossido di zinco. - I. L'ossido di zinco ZnO o « bianco di zinco » si ottiene per ossidazione diretta dello zinco riscaldato a 950-1000° in presenza di aria. Per una preparazione in piccolo si introducono in un crogiolo di porcellana o di terra cotta ad es. 50 gr di zinco, si dispone il crogiolo sul fuoco tenendolo inclinato di 45° e lo si chiude per circa 3/4 con il suo coperchio, in modo da permettere la penetrazione dell'aria. Si riscalda allora sino al rosso. Lo zinco fonde e si ossida; l'ossido di zinco, che a caldo ha colore giallo, si raccoglie sotto forma di polvere o di fiocchi leggeri sull'orlo del crogiolo, da cui lo si toglie man mano che si forma.

II. Allo stato di polvere meno leggera è ottenuto calcinando il carbonato basico di zinco al rosso scuro, prolungando il riscaldamento sino a che una piccola porzione della massa si scioglie in acido cloridrico o solforico diluito senza dare effervescenza.

213. Cloruro di zinco. - Il cloruro di zinco $ZnCl_2$ che a causa della sua grande solubilità cristallizza difficilmente dalle soluzioni acquose, si mette in commercio allo stato anidro e lo si ottiene facendo agire semplicemente acido cloridrico diluito sopra zinco metallico oppure sopra l'ossido, il carbonato od il solfato di zinco. Si attaccano ad es. dei ritagli di zinco con acido cloridrico diluito con egual volume di acqua riscaldando quando la reazione, dapprima assai viva, va rallentandosi ed avendo cura di mantenere indisciolta una piccola quantità del metallo. Si decanta la soluzione di cloruro di zinco e per privarla delle tracce di ferro apportate quasi sempre dallo zinco commerciale, vi si fa passare per qualche minuto una corrente di cloro, poi si aggiunge un po' di acido cloridrico per trasformare in cloruro le piccole quantità di ossicloruro di zinco che possono essersi formate e si evapora sino a fusione del residuo solido, il quale è poi colato in una lingottiera spalmata di olio di vaselina. I bastoncini vanno conservati in recipienti chiusi essendo molto deliquescenti.

Il prodotto fuso contiene sempre dell'ossicloruro che si forma durante la concentrazione per decomposizione idrolitica:

$$ZnCl_2 + H_2O \longrightarrow ZnCl.OH + HCl$$

per cui la sua soluzione in acqua non è mai limpida. Per evitare la formazione di questo composto si aggiunge di tanto in tanto durante la concentrazione qualche goccia di acido cloridrico concentrato.

214. Solfuro di zinco. - I. Allo stato di polvere bianca amorfa il solfuro di zinco si prepara facendo gorgogliare una corrente di idrogeno solforato in una soluzione di acetato di zinco oppure di solfato di zinco addizionata di acetato di sodio in quantità equimolecolare od ancora aggiungendo una soluzione di solfuro di sodio o di ammonio alla soluzione di un sale di zinco. Quando la precipitazione è completa, si raccoglie il precipitato su un filtro, lo si lava con acqua e lo si fa asciugare all'aria.

II. Il solfuro di zinco nella varietà fosforescente, che si trova in natura nel minerale wurtzite e viene pure chiamata blenda di Sidot (1866), può essere prodotto aggiungendo al solfuro di zinco precipitato una minima traccia di soluzione diluita di solfato di rame e riscaldando in seguito per 15-20 minuti a 1150-1200° in un crogiolo chiuso. Il prodotto risultante emana una bella luce verdastra quando è esposto per qualche tempo alla luce del sole od è colpito da radiazioni invisibili di alta frequenza, raggi ultravioletti, raggi X, raggi emessi dalle sostanze radioattive).

Il solfuro di zinco addizionato del 3% di solfato di manganese sciolto in poca acqua, essiccato e poi calcinato per 2 ore a 900° presenta il fenomeno della triboluminescenza.

215. Litopono. - La preparazione in piccolo di questo pigmento bianco, costituito essenzialmente da una miscela di solfuro di zinco e di solfato di bario, si conduce nel modo che segue. Si preparano due soluzioni: una di 60 gr di solfato di zinco cristallizzato in 200 cm^3 di acqua, l'altra di solfuro di bario tecnico preso in quantità tale da contenere 38 gr di solfuro puro in 200 cm^3 di acqua. Si riscalda questa seconda soluzione a 60-65° e la si introduce in piccolo getto sotto agitazione nella prima sino a che la precipitazione è terminata e il liquido sovrastante il precipitato ha una reazione acida molto debole. Si mantiene la temperatura indicata ancora per 15-20 minuti, poi si raccoglie su un filtro il precipitato bianco che si è formato:

$$ZnSO_4 + BaS \longrightarrow ZnS + BaSO_4$$

lo si lava con acqua sino a che una porzione delle acque di lavaggio non intorbida più per addizione di cloruro di bario, poi lo si fa essiccare all'aria od in stufa a 50-60°. Si può completare la preparazione del pigmento sottoponendolo ad una calcinazione a 800-900° per 1-2 ore in un crogiolo chiuso; quando il prodotto è freddo lo si torna a lavare ed infine dopo essiccamento

si polverizza.

216. Idrosolfito di zinco. - L'idrosolfito di zinco si ottiene facendo reagire a freddo anidride solforosa su una sospensione acquosa di polvere di zinco:

$$Zn + 2\ SO_2 \longrightarrow ZnS_2O_4$$

Si sospendono ad es. 65 gr di polvere di zinco in circa 500 cm^3 di acqua e nella sospensione, mantenuta sotto i 15° ed in energico movimento si fa gorgogliare dell'anidride solforosa (da 125 a 130 gr); quando solo più una piccola quantità di polvere di zinco rimane ancora inalterata si filtra. Si ha così una soluzione di idrosolfito di zinco a circa il 25% che per concentrazione nel vuoto e successivo raffreddamento fornisce il sale allo stato solido.

217. Solfossilato di zinco - formaldeide. - Una soluzione di questo composto $ZnOH.HSO_2.COH_2$ si ottiene sospendendo 45 gr di polvere di zinco in 300 cm^3 di acqua addizionata di 155 gr di formalina al 40% e introducendo nella sospensione dell' anidride solforosa in quantità pari a 100-110 gr.

218. Solfato di zinco. - Il solfato di zinco cristallizzato $ZnSO_4.7H_2O$ o vetriolo bianco si ottiene facendo agire su acido solforico diluito dello zinco metallico in rottami od in granaglia, oppure dell'ossido, del carbonato o del solfuro di zinco. La preparazione si conduce come per il cloruro di zinco (vedi n. 213), solo quando è terminata la separazione dell'idrossido di ferro, si concentra il filtrato sino a raggiungere la concentrazione di 1,45 (47° Bé.) alla ebollizione; per raffreddamento il solfato di zinco si depone in prismi incolori, che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria. Verso la fine della concentrazione si aggiunge un po' di acido solforico concentrato per trasformare in solfato neutro quello basico che si è formato per reazione idrolitica.

219. Fosfuro di zinco. - Il fosfuro di zinco normale Zn_3P_2 si prepara riscaldando in una storta di grès, nella quale si invia una corrente di idrogeno, una miscela formata da 100 p. di polvere di zinco e 35 p. di fosforo rosso. Risulta una massa cristallina grigiastra con lucentezza metallica, che gli acidi decompongono in gran parte sviluppando idrogeno fosforato; si polverizza facilmente ed è velenoso. Va conservato in recipienti chiusi.

220. Carbonato di zinco. - I. Il carbonato di zinco $ZnCO_3$ che si trova in natura nel minerale smithsonite si ottiene allo stato di polvere bianca amorfa facendo agire una corrente di anidride carbonica sopra una sospensione acquosa di carbonato basico di zinco, oppure precipitando a freddo una soluzione di solfato di zinco con una di bicarbonato sodico.

II. Aggiungendo alla soluzione di un sale di zinco una soluzione di carbonato sodico precipita il carbonato basico di zinco, chiamato anche idrocarbonato di zinco, di composizione variabile a seconda delle condizioni in cui si effettua la precipitazione e che si considera come una miscela di carbonato e di idrossido di zinco. Si presenta allo stato di polvere bianca, amorfa, solubile negli acidi. Per prepararlo si sciolgono ad es. 100 gr di solfato di zinco cristallizzato in 400 cm^3 di acqua ed a parte 100 gr di carbonato sodico cristallizzato (o la quantità corrispondente di soda Solvay) in altri 400 cm^3 di acqua; si riscalda quest'ultima soluzione alla ebollizione e si introduce la prima versandola in piccolo getto sotto agitazione. Si lascia ancora bollire per 15-20 minuti onde far sparire lo stato gelatinoso del precipitato, il quale è in seguito raccolto, lavato con acqua sino a che l'acqua di lavaggio non intorbida più quando la si addiziona di cloruro di bario ed infine si asciuga all'aria od in stufa ma non oltre i 50°.

221. Cianuro di zinco. - I. Adoperato nella zincatura galvanica il cianuro di zinco $ZnCy_2$ si prepara facendo reagire il cianuro di potassio sul solfato di zinco mantenuto in leggero eccesso:

$$ZnSO_4 + 2\ KCy \longrightarrow ZnCy_2 + K_2SO_4$$

Si sciolgono ad es. 100 gr di solfato di zinco cristallizzato in circa 200 cm^3 di acqua, si neutralizza la soluzione che reagisce acida con alcune gocce di idrossido di sodio e si introduce agitando una soluzione di 45 gr di cianuro potassico in 100 cm^3 di acqua; il cianuro di zinco precipita allo stato di polvere cristallina bianca, insolubile in acqua, solubile in eccesso di cianuro potassico.

II. Il cianuro doppio di zinco e potassio $ZnCy_2.2KCy$ si ottiene allo stato di polvere bianca cristallina, assai solubile in acqua aggiungendo il cianuro di zinco ad una soluzione di cianuro potassico sino a che per agitazione prolungata non passa più in soluzione; dopo filtrazione si concentra sino a pellicola o si evapora a secchezza.

222. Amalgama di cadmio. - Il cadmio si unisce facilmente al mercurio fermando delle amalgame bianche che induriscono per cristallizzazione. Ad es. l'amalgama adoperata nelle pile campioni si ottiene riscaldando modera-

tamente in una capsula di porcellana 1 p. di limatura di cadmio puro, esente da zinco, con 7-8 p. di mercurio; essa fonde a circa 100° e diventa pastosa alla temperatura ordinaria. Volendo allontanare dall' amalgama 1'eccesso di mercurio la si comprime in un sacchetto di pelle di camoscio; dai pori effluisce il mercurio in piccole goccioline.

223. Solfuro di cadmio. - Usato come colore con il nome di « giallo di cadmio » si ottiene allo stato di polvere amorfa precipitando la soluzione di un sale di cadmio con idrogeno solforato o con solfuro di sodio; a seconda della concentrazione della soluzione, della sua acidità e della temperatura alla quale si fa avvenire la precipitazione il solfuro di cadmio Cd S si separa con colore variante da giallo citrino all'aranciato. Lo si raccoglie e dopo lavaggio con acqua si fa asciugare all'aria od in stufa.

224.Nitrato di cadmio. - Trattando con acido nitrico il cadmio metallico in limatura, oppure l'idrossido, il carbonato od il solfuro, dalla soluzione eventualmente filtrata e concentrata il nitrato di cadmio si depone in cristalli incolori $Cd(NO_2)_2.4H_2O$ alquanto deliquescenti.

225. Rosso di cadmio. - Questo colore minerale si prepara riscaldando al rosso in un crogiolo chiuso una miscela formata da 60 gr di carbonato di cadmio, 25 gr di fiori di zolfo e 10 gr di selenio; quando la massa si è raffreddata la si polverizza, poi dopo lavaggio con acqua bollente si fa essiccare.

226. Argento metallico. - I. Nei laboratori chimici l'argento allo stato puro viene ottenuto di solito partendo dal cloruro di argento (vedi n. 227) spostandolo mediante zinco metallico:

$$2\ AgCl + Zn \longrightarrow 2\ Ag + ZnCl_2$$

È preferibile però trasformare il cloruro in cianuro sciogliendolo in una soluzione di cianuro potassico (vedi cianuro di argento, n. 232) e addizionare la soluzione di polvere di zinco presa nella proporzione di circa 1,5 gr per ogni gr di argento esistente nella soluzione. Tosto l'argento si separa allo stato di polvere cristallina grigia; si lascia a sé per 24 ore agitando di tanto in tanto, poi si controlla se l'argento è tutto precipitato prelevando una porzione del liquido ed addizionandola di solfuro di sodio o di ammonio: si deve avere un precipitato bianco, mentre se esiste ancora dell'argento esso appare nero o bruno a causa della formazione del corrispondente solfuro. Quando la precipitazione è completa si raccoglie la polvere metallica, la si

lava con acqua e la si tratta alla temperatura ordinaria in una capsula con acido solforico diluito per sciogliere lo zinco ancora presente. Appena cessa lo sviluppo dell'idrogeno si torna a raccogliere la polvere grigia, la si lava con acqua, la si fa asciugare ed infine si fonde in un crogiolo in presenza di borace e di carbonato sodico secco, colando il metallo fuso in una lingottiera.

II. Si può anche sciogliere il cloruro di argento nella quantità strettamente necessaria di ammoniaca ed addizionare la soluzione convenientemente diluita e portata alla ebollizione di un debole eccesso di bisolfito o di idrosolfito sodico; questi sali provocano la riduzione del composto argento diamminico liberando il metallo allo stato polveroso. Dopo riposo lo si raccoglie, lo si lava con acqua e si procede alla sua fusione.

III. Per isolare l'argento dalle sue leghe con il rame (argento monetato, rottami di argenterie, casse di orologi, ecc.) si riducono queste in piccoli frammenti e si trattano in una capsula con acido nitrico diluito con egual volume di acqua aggiungendo l'acido poco per volta onde moderare la reazione, che è bene far avvenire sotto la cappa o all'aperto a causa dello sviluppo di biossido di azoto. Quando il metallo è tutto disciolto, si trasporta la soluzione in un grosso bicchiere, si aggiunge ancora dell'acido nitrico (1-2 cm^3 di acido del peso specifico 1,2 per ogni cm^3 della soluzione), si introducono gli elettrodi costituiti per il catodo da una lamina di argento, per l'anodo da una lamina di platino e si elettrolizza con una corrente della densità normale di 0,1 amp. circa e la cui tensione si mantiene sotto 1,4 volt. Riscaldando a 50-60° l'argento si depone sul catodo mentre il rame rimane in soluzione.

IV. Vi sono parecchi metodi per ottenere le « idrosole di argento »; ne citiamo alcuni di quelli che utilizzano la riduzione per via chimica.

A. Impiegando come riduttore il tannino, a 100 cm^3 di soluzione contenente gr 0,17 di (nitrato di argento per 1. si aggiungono alcune gocce di una soluzione a 1% di tannino all'etere preparata di recente e una goccia di carbonato sodico a 1%; riscaldando gradatamente si ottiene una soluzione colloidale di argento avente una colorazione variabile dal rosso al giallo.

B. Si prende un cm^3 della soluzione di nitrato di argento citata in A e lo si porta a 10 cm^3 con acqua distillata; si aggiunge poi goccia goccia una soluzione diluita di idrossido di idrazina riscaldando dolcemente; l'idrosola di argento presenta per trasparenza una colorazione gialla intensa.

V. Una « alcolsola di argento » colorata in blu si ottiene impiegando come riduttore la glicina (p-ossi-fenilglicina). Si mescolano 50 cm^3 di collodio al 6% con egual volume di alcol di 95°, si aggiungono 5 gr di nitrato da argento sciolti nel loro peso di acqua e diluiti con 10 cm^3 di alcol e successivamente 100 cm^3 di una soluzione preparata sciogliendo gr 0,4 di gli-

cina in un 1. di alcol, filtrando l'insolubile eventuale. Lasciando in riposo a temperatura moderata si forma la soluzione colloidale blu. Distribuita in strato sottile sopra una lastra di vetro abbandona per evaporazione una pellicola blu violacea per trasparenza, verde giallastra per riflessione.

227. Cloruro di argento. - Il cloruro di argento AgCl è ottenuto precipitando una soluzione di nitrato di argento con un leggero eccesso di acido cloridrico diluito o di una soluzione di cloruro di sodio; il precipitato bianco grumoso si raccoglie su un filtro, si lava con acqua sino a che l'acqua di lavaggio non dà più la reazione dell'anione cloro (nessun intorbidamento per addizione di qualche goccia di nitrato di argento) e si asciuga. Come è noto alla luce diventa rapidamente violetto e poi nero.

228. Tiosolfato di argento. I. Il tiosolfato (iposolfito) di argento $Ag_2S_2O_3$ è ottenuto allo stato di sale doppio con il tiosolfato di sodio sciogliendo il cloruro di argento in una soluzione di tiosolfato sodico.

II. Una soluzione del sale doppio si prepara aggiungendo ad una soluzione di 10 gr di nitrato di argento in 100 cm^3 di acqua una soluzione di tiosolfato di sodio cristallizzato (circa 147 gr) sino a che il precipitato bianco che si è formato in un primo tempo sia totalmente disciolto. La soluzione si concentra poi su bagnomaria a bassa temperatura; a caldo si separa del solfuro di argento nero.

229. Nitrito di argento. - Adoperato nelle sintesi organiche di nitrito di argento $AgNO_2$ si prepara mescolando una soluzione concentrata e tiepida di 17 p. di nitrato di argento con una soluzione egualmente concentrata e tiepida di 10 p. di nitrito potassico; lasciando raffreddare il nitrito di argento si depone in cristalli aghiformi che si raccolgono per filtrazione alla pompa; si lavano con un po' di acqua e si asciugano all'aria.

230. Nitrato di argento. - I. Il nitrato di argento $AgNO_3$ puro si ottiene sciogliendo in acido nitrico l'argento fino al 99,9% ottenuto per affinaggio elettrolitico. Si prendono ad es. 10 gr di questo metallo ridotto in piccoli pezzi e si trattano in una capsula con 150 gr di acido nitrico concentrato allungati con 50 cm^3 di acqua; si modera la reazione accompagnata dalla liberazione di vapori rosso-bruni di biossido di azoto (si lavora sotto la cappa od all'aperto), ma verso la fine si riscalda moderatamente per completare l'attacco dell'argento. Quando questo si è tutto disciolto si fa evaporare su bagno di sabbia sino a che per raffreddamento il nitrato di argento cristallizza in tavole rombiche. L'acqua madre nuovamente concentrata fornisce una nuova quantità di cristalli.

Se essi non hanno reazione neutra al tornasole e quindi trattengono dell'acido nitrico si riscaldano sino a fusione, riprendendo poi il residuo con circa 1/5 del suo peso di acqua bollente e lasciando cristallizzare per raffreddamento.

II. Impiegando argento in lega con il rame (argento monetato, medaglie, rottami di argenterie, ecc.) qualora non si proceda all'isolamento del metallo puro (vedi n. 226-III) si fa sciogliere la lega in acido nitrico, ma poi si evapora su bagno di sabbia la soluzione nitrica sino a secchezza ed il residuo si fonde in un crogiolo di porcellana; mentre il nitrato di argento rimane inalterato se non si innalza troppo la temperatura, il nitrato di rame si decompone in ossido nero con sviluppo di biossido di azoto e di ossigeno. La decomposizione è terminata quando una piccola quantità della massa trattata con acqua fornisce per filtrazione una soluzione limpida che non si colora in azzurro per addizione di ammoniaca. Si lascia allora raffreddare, si riprende il residuo con poca acqua bollente, si filtra e si fa cristallizzare.

Per quanta cura si abbia nel riscaldare a fusione la miscela dei nitrati di argento e di rame una certa quantità del primo si decompone, per cui l'ossido di rame contiene delle quantità apprezzabili di ossido e di nitrito di argento; si ricupera questo metallo sciogliendo il prodotto solido in acido solforico o nitrico e precipitando l'argento con acido cloridrico o con una soluzione di cloruro di sodio.

231. Arseniato di argento. - Si ottiene come precipitato di color rosso mattone della furmola Ag_3AsO_4 aggiungendo una soluzione di arseniato sodico ad una di nitrato di argento:

$$3\ AgNO_3 + Na_2HAsO_4 \longrightarrow Ag_3As_8O_4 + 2\ NaNO_3 + HNO_3$$

Per avere una precipitazione completa è necessario neutralizzare l'acido nitrico che si mette in libertà; la neutralizzazione può essere fatta con ammoniaca diluita.

232. Cianuro di argento. - I. Il cianuro di argento AgCy si ottiene come precipitato bianco aggiungendo ad una soluzione di nitrato di argento del cianuro di potassio mantenuto in difetto; allo stato secco è una polvere bianca che imbrunisce alla luce. Il precipitato ottenuto dal cianuro di potassio commerciale contiene anche cianato, carbonato di argento ed altri sali.

II. Se il cianuro alcalino è adoperato in eccesso il cianuro di argento si scioglie passando allo stato di argentocianuro potassico (cianuro doppio di argento e potassio):

$$AgCy + KCy \longrightarrow KAgCy_2$$

dalla cui soluzione concentrata si depone in cristalli ottaedrici. Lo si ottiene anche sciogliendo il cloruro di argento appena precipitato in un eccesso di cianuro potassico preso in una soluzione concentrata.

233. Rame metallico. - I. A. Il « rame precipitato o cemento di rame » si ottiene spostando il rame dalle soluzioni dei suoi sali mediante ferro; possono venir adoperati anche lo zinco, l'alluminio ed il magnesio purché si tratti di metalli commerciali, quelli puri agiscono solo se in coppia con altri metalli, ad es. platino. Impiegando il ferro si prepara ad es. una soluzione di solfato di rame e vi si aggiunge un eccesso di ferro metallico (25 gr circa per 100 gr del sale rameico) allo stato di tornitura, lasciando il tutto alla temperatura ordinaria o riscaldando a 50-60° se si vuole accelerare la reazione. Quando tutto il rame è stato precipitato si raccoglie la polvere fangosa rosso bruna, si tolgono i pezzi di ferro rimasti inalterati, poi la si lava a freddo con acido solforico diluito per sciogliere le particelle di ferro ancora presenti e dopo un lungo lavaggio con acqua si fa asciugare.

B. Il rame precipitato possiede delle buone attività catalitiche. Un prodotto particolarmente attivo, soprattutto nella decomposizione dei sali di diazonio e paragonabile al « Naturkupfer C) di Kahlbaum, si ottiene procedendo nel modo seguente: in un pallone della capacità di 1,5 1. si introducono 300 gr di zinco in granaglia e 80 gr di bicromato sodico finemente macinato; si aggiungono impiegando circa 10 minuti 650 cm^3 di acido cloridrico concentrato. La reazione che si produce è molto viva e l'idrogeno che si sviluppa rende l'atmosfera inerte; la soluzione prende un colore verde cupo che passa al blu. Si filtra in un flacone riempito di anidride carbonica e si aggiunge una soluzione di 60 gr di solfato di rame in 350 cm^3 di acqua ghiacciata. La riduzione è istantanea. Si raccoglie il metallo, lo si lava per decantazione con acqua, poi con alcol prima di 95° indi assoluto, infine con benzina, si secca nel vuoto e si conserva in un flacone ben chiuso.

II. Il rame precipitato si lega facilmente con il mercurio. Le amalgame preparate con 30-45% di rame sono plastiche a caldo ma induriscono per raffreddamento. Si triturano ad es. in un mortaio riscaldato 30 gr di cemento di rame con alcuni cm^3 di nitrato di mercurio, poi si aggiunge un po' di acqua calda e successivamente 70 gr di mercurio, continuando a triturare ed a riscaldare sino a massa omogenea. L'amalgama risultante, tolta dall'acqua può essere plasmata in qualsiasi forma; diventa poco a poco dura tanto da poter essere levigata al brunitoio, lavorata al martello, ecc.

III. Il « rame colloidale » si può ottenere trattando una soluzione molto diluita di solfato cuproammonico (vedi n. 241) con una soluzione di solfato

di idrazina e riscaldando dolcemente; la idrosola appare rosso-bruna per riflessione e azzurra per trasparenza.

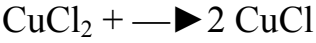
234. Ossido rameoso. - L'ossido rameoso Cu_2O, polvere di color rosso più o meno vivo, si ottiene per riduzione dell' idrossido rameico con glucosio o con zucchero invertito. Ad es. si prepara una soluzione di questa sostanza zuccherina (miscela di destrosio e di levulosio) riscaldando alla ebollizione per qualche minuto una soluzione di saccarosio (zucchero comune) addizionata di alcune gocce di acido cloridrico concentrato. A parte si prepara una soluzione di solfato di rame. Vi si fa sciogliere dell'acido tartarico o citrico e poi si aggiunge un eccesso di soda caustica, la quale per la presenza dell'acido organico non provoca la precipitazione dell'idrossido rameico, ma lo tiene in soluzione formando un liquido di color azzurro intenso. Portando questo alla ebollizione ed aggiungendo la soluzione zuccherina l'idrossido rameico è ridotto in idrossido rameoso giallo, il quale si disidrata nell'ossido corrispondente.

235. Ossido rameico. - I. L'ossido rameico CuO od ossido nero di rame può ottenersi riscaldando il rame all'aria o in una corrente di ossigeno. Si prende ad es. una ciotola di terra refrattaria, vi si pone della tornitura di rame e la si riscalda per alcune ore rimescolandola di tanto in tanto; non si deve riscaldare a temperatura troppo elevata perché l'ossido nero già formatosi potrebbe ridursi, a contatto del rame non ancora ossidato, in ossido rameoso. Quando la tornitura è diventata omogeneamente nera, battendola su un setaccio si stacca l'ossido rameico allo stato di polvere, che conviene riscaldare ancora per qualche tempo all'aria per ossidare le piccole quantità dell'ossido inferiore che possono essersi formate. Si ripete il trattamento sul rame non ossidato sino a che tutto è stato trasformato.

II. Un altro metodo di preparazione consiste nel calcinare al rosso il nitrato od il carbonato di rame. Con il primo sale si ha la liberazione contemporanea di biossido di azoto e di ossigeno e la reazione può venir effettuata come è stato indicato al n. 38; con il carbonato si ha sviluppo di anidride carbonica (vedi n. 74) e si ottiene un ossido nero più denso e meno igroscopico.

III. Più comodamente lo si ottiene decomponendo alla ebollizione una soluzione di solfato di rame con idrossido di sodio versato goccia a goccia e sotto agitazione sino a che il liquido è incoloro; la soda caustica determina la formazione dell'idrossido rameico il quale a caldo si disidrata passando allo stato di ossido. La polvere fina nera si raccoglie, si lava con acqua bollente sino a reazione neutra, poi si essicca all'aria od in stufa.

236. Cloruro rameoso. - I. Il cloruro rameoso CuCl si ottiene come polvere bianca che se umida si ossida rapidamente all'aria diventando verde, facendo bollire una soluzione di cloruro rameico con rame metallico preferibilmente in presenza di acido cloridrico:



$$CuCl_2 + \text{—►} 2\ CuCl$$

Si introducono ad es. in un pallone 42 gr di cloruro rameico cristallizzato, 35 gr di rame in tornitura o meglio rame precipitato e 200 cm^3 di acido cloridrico concentrato diluiti con 100 cm^3 di acqua; si fa bollire dolcemente sino a che il liquido che assume ben presto una colorazione bruna, sia diventato quasi incoloro. Lo si separa allora per decantazione dall'eccesso di rame e lo si versa in circa 1 1. di acqua fredda; tosto si separa il cloruro rameoso, che si raccoglie rapidamente su un filtro, si comprime, si lava con alcol e si secca nel vuoto su acido solforico. Volendolo conservare è bene tenerlo in recipiente chiuso sotto uno strato di acqua bollita ed al riparo dalla luce.

II. Si può prepararlo anche facendo bollire sino a decolorazione una soluzione di 10 gr di solfato di rame, 20 gr di cloruro sodico in 100 cm^3 di acqua addizionata di 10 gr di tornitura di rame sgrassata; il liquido decolorato è poi versato in 200 cm^3 di acqua acidulata con acido acetico (10-20 gr). Il cloruro rameoso che precipita si raccoglie nel modo sopra descritto.

III. La soluzione cloridrica del cloruro rameoso è adoperata come reattivo nell'analisi dei gas perché assorbe facilmente l'ossido di carbonio e l'idrogeno fosforato. Può venir preparata direttamente facendo digerire a caldo sino a decolorazione 40 gr di ossido rameico, 40 gr di tornitura di rame e 450 cm^3 di acido cloridrico concentrato.

IV. La soluzione ammoniacale del cloruro rameoso, anch'essa adoperala nell'analisi gasometrica, particolarmente per l'assorbimento dell'ossido di carbonio, dell'acetilene, ecc., si ottiene agitando 20 gr di cloruro rameoso con una soluzione di 25 gr di cloruro ammonico in 75 cm^3 di acqua e aggiungendo 350 cm^3 di ammoniaca della densità 0,910. Si conserva in recipienti chiusi contenenti del filo di rame.

237. Cloruro rameico. - I. Il cloruro rameico $CuCl_2.2H_2O$ si prepara scaldando della tornitura di rame con acido cloridrico concentrato addizionato di una piccola quantità di acido nitrico per facilitare l'attacco del metallo che è piuttosto lento. Il liquido bruno si evapora sino a secchezza per scacciare l'eccesso di acidi; il residuo giallo bruno si riprende con poca acqua calda, si filtra e si fa cristallizzare. Si ottengono dei cristalli aghiformi verdi, deliquescenti.

II. Si scioglie l'ossido od il carbonato rameico in acido cloridrico concentrato; la soluzione verde si concentra sino a che segna all'ebollizione 45° Bé.

238. Ossicloruro di rame. - Il composto della formula $CuCl_2.3Cu(OH)_2$ che costituisce il minerale atacamite e prende comunemente il nome di ossicloruro di rame viene ottenuto lasciando ossidare all'aria il cloruro rameoso; il color bianco del prodotto passa poco a poco al verde, colore del cloruro basico di rame. L'ossidazione è più rapida se avviene a caldo. Si forma anche inviando una corrente di aria nelle soluzioni del cloruro rameoso in cloruro di sodio riscaldate a 70-80°.

239. Ioduro rameoso. - Si ottiene aggiungendo ad una soluzione di solfato di rame una soluzione di ioduro potassico in presenza di anidride solforosa, la quale evita la formazione di iodio allo stato libero:

$$2\ CuSO_4 + 2\ KI + SO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Cu\ I + K_2SO_4 + 2\ H_2SO_4$$

Ad es. si sciolgono 5 gr di solfato di rame cristallizzato in circa 60 cm^3 di acqua, si satura la soluzione di anidride solforosa e successivamente si introducono 8 gr di ioduro potassico sciolti in 20 cm^3 di acqua e si agita; si forma subito il precipitato bianco di ioduro rameoso che si raccoglie per filtrazione, si lava con acqua contenente un po' di anidride solforosa disciolta e si fa essiccare in stufa.

240. Solfato di rame. - I. La preparazione dell'anidride solforosa per riscaldamento dell'acido solforico con rame descritta al n. 20-I lascia come residuo una soluzione solforica di solfato di rame cristallizzato $CuSO_4.5\ H_2O$. L'attacco del rame con l'acido solforico avviene molto lentamente, ma lo si può rendere più rapido aggiungendo all'acido solforico alcuni cm^3 di acido nitrico concentrato.

II. La formazione del solfato di rame si compie in breve tempo se si fa agire sul rame una miscela di acido solforico e di acido nitrico. Si pongono ad es. in una capsula 100 gr di rame in tornitura, si aggiungono 150 gr di acido solforico concentrato, 168 gr di acido nitrico della densità 1,26 e 1350 cm^3 di acqua, e si riscalda con piccola fiamma affinché la reazione avvenga con moderazione. Quando tutto il rame è disciolto si porta alla ebollizione per qualche minuto, poi si filtra se è necessario, si concentra sino a 30-32° Bé. e si lascia cristallizzare.

III. Si ottiene il solfato di rame facendo agire acido solforico diluito sull'ossido rameico (vedi n. 235) o sul carbonato di rame (vedi n. 245); 100 gr

di ossido di nero di rame richiedono circa 500 cm^3 di acido solforico a 20° Bé. Il trattamento si effettua a caldo. La soluzione risultante si concentra e si lascia raffreddare affinché il solfato di rame cristallizzi.

IV. Si può determinare la formazione del solfato di rame trattando a caldo il rame granulato con acido solforico a 25-30° Bé. in presenza di una forte corrente di aria; l'ossigeno di questa ossida il rame e l'ossido nero man mano che si genera viene disciolto dall'acido solforico e trasformato in solfato di rame. Quando il metallo non è più attaccato si separa la soluzione solforica del sale rameico e la si fa cristallizzare.

V. Dalle leghe di rame e stagno (tornitura e rottami di bronzo) si ricava del solfato di rame attaccandole con acido nitrico della densità 1,2-1,3, il quale trasforma il rame in nitrato e fa passare lo stagno allo stato di acido metastannico (vedi n. 294). Dopo separazione di questo, facilitata dall' addizione di acqua calda, si fa bollire la soluzione di nitrato di rame addizionata di un leggero eccesso di acido solforico, prolungando l'ebollizione sino a quando non si svolgono più vapori nitrosi. Dalla soluzione portata alla concentrazione opportuna cristallizza il solfato di rame.

VI. Dalle leghe di rame e zinco (tornitura e rottami di ottone) si può ottenere del solfato di rame procedendo nel modo seguente: si attacca il metallo con acido nitrico della densità 1,2 , si diluisce con acqua continuando a far bollire per qualche minuto; dopo separazione per filtrazione del residuo insolubile si porta all'ebollizione e si aggiunge un leggero eccesso di soda caustica per precipitare il rame allo stato di ossido nero (vedi n. 235), il quale è raccolto, lavato con acqua e sciolto a caldo in acido solforico. La soluzione di solfato di rame così ottenuta si concentra sino a cristallizzazione. La soluzione alcalina ottenuta nella separazione dell'ossido di rame contiene zincato sodico Na_2ZnO_2.

241. Solfato cupriammonico. . I. Il solfato cupriammonico (solfato doppio di rame ed ammonio) della formula $CuSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ si prepara per cristallizzazione di una soluzione contenente solfato di rame e solfato di ammonio. Ad es. si fanno sciogliere all'ebollizione 50 gr di solfato di rame cristallizzato e 25 gr di solfato di ammonio in 150 cm^3 di acqua; dalla soluzione azzurra si depongono per raffreddamento dei cristalli prismatici azzurro chiari, che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria.

II. Si indica comunemente con lo stesso nome di solfato cupriammonico il solfato di cupritetrammino $Cu(NH_3)_4.SO_4$ che si ottiene trattando la soluzione di solfato rameico con ammoniaca. Si prendono ad es. 50 gr di solfato di rame cristallizzato e si sciolgono a caldo in 250 cm^3 di acqua; alla soluzione calda si aggiunge a piccole frazioni, agitando vigorosamente, dell'ammoniaca concentrata sino a che il precipitato verdastro che si è prodotto

sia totalmente disciolto ed il liquido sia limpido e intensamente colorato in azzurro. Lo si pone poi in un vaso di vetro profondo, ad es. in un cilindro con piede e si aggiunge un egual volume di alcol di 90° avendo cura di non mescolare i due liquidi; a tale scopo si fa colare l'alcol con precauzione lungo le pareti del cilindro. Si copre poi questo con una lastra di vetro e lo si lascia in riposo per 24 ore. L'alcol si diffonde poco a poco nella soluzione del sale cupritetramminico e ne determina la separazione in bei cristalli aghiformi intensamente azzurri, contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione. Si raccolgono, si asciugano rapidamente fra fogli di carta da filtro e si conservano in flaconi chiusi; all'aria perdono poco a poco ammoniaca trasformandosi in solfato basico di rame.

242. Nitrato di rame. - I. Si ottiene questo sale per azione dell'acido nitrico sul rame ed è quindi il sottoprodotto della preparazione dell'ossido di azoto (vedi n. 35-1). La soluzione nitrica del nitrato rameico che rimane nel pallone viene evaporata a bagnomaria o con una piccola fiamma sino a secchezza; il residuo si riprende con un po' di acqua bollente in modo da avere una soluzione a 55° Bé.; per raffreddamento si ottengono dei cristalli prismatici blu della formula $Cu\ (NO_3)_2.6H_2O$. Se la deposizione dei cristalli ha luogo sopra i 25° i cristalli sono triidrati.

II. Si può anche preparare il nitrato di rame sciogliendo l'ossido rameico, il carbonato od il solfuro di rame in acido nitrico; con i due primi conviene impiegare acido nitrico diluito, con il solfuro acido più concentrato fatto agire alla temperatura dell' ebollizione. La soluzione del nitrato di rame si concentra e si fa cristallizzare come sopra si è detto.

III. Il nitrato di rame ammoniacale è vantaggiosamente adoperato in sostituzione del cloruro di rame ammoniacale (vedi n. 236-IV) nell'analisi gasometrica dell'acetilene. Il reattivo per l'assorbimento di questo idrocarburo si prepara sciogliendo 1 gr di nitrato di rame cristallizzato in un po' di acqua, aggiungendo 4 cm^3 di ammoniaca concentrata e poi 3 gr di cloridrato di idrossilammina; si agita sino a decolorazione e poi si porta il volume della soluzione a 50 cm^3. Si conserva in recipienti di vetro chiuso in presenza di un filo di rame pulito.

243. Arsenito di rame. - Aggiungendo ad una soluzione di solfato di rame una soluzione di arsenito sodico precipita l'arsenito monoacido di rame:

$$CuSO_4, + Na_2HAsO_3 \longrightarrow CuHAsO_3 + Na_2SO_4$$

come massa amorfa verde giallastra; costituisce il « verde di Scheele »

adoperato una volta come colore minerale ed oggi come insetticida in agricoltura. In questa applicazione si preferisce però sostituirlo con l'acetoarsenito di rame (vedi n. seguente).

244. Acetoarsenito di rame. - Chiamato anche « verde di Parigi o di Schweinfurt, verde imperiale », questo composto si adopera ancora come colore minerale per quanto sia velenoso e costituisce un ottimo mezzo per la distruzione degli insetti roditori delle foglie delle piante fruttifere e delle larve delle zanzare. La sua composizione chimica non è costante. Può venir ottenuto trattando a caldo l'arsenito di rame con acido acetico diluito, ma si produce con una tinta verde più brillante se l'arsenito di rame si fa bollire dapprima con un po' di carbonato di rame ed in seguito si lascia digerire a caldo con acido acetico diluito. Quando cessa lo sviluppo dell'anidride carbonica, si raccoglie il precipitato, lo si lava con acqua e successivamente lo si essicca all'aria od in stufa ma a bassa temperatura.

245. Carbonato basico di rame. - Precipitando la soluzione di un sale di rame con carbonato sodico si ottengono dei carbonati basici od idrocarbonati di rame la cui composizione varia a seconda della concentrazione delle soluzioni e della temperatura. Ad es. si sciolgono 30 gr di solfato di rame cristallizzato in 150 cm^3 di acqua ed a parte 20 p. di soda Solvay anch'essi in 150 cm^3 di acqua; versando la seconda soluzione fredda nella prima si separa un precipitato azzurro verdastro chiaro di carbonato basico, che si raccoglie su un filtro, si lava con acqua e si asciuga all'aria.

Il precipitato lasciato a contatto per qualche ora ad una temperatura di 90° in presenza di una piccola quantità di carbonato sodico assume una colorazione più verde e si avvicina nella sua composizione alla malachite.

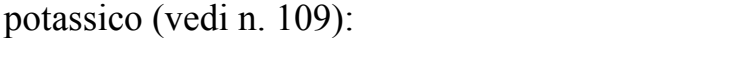
Secondo Becquerel si ottengono dei bei cristalli di malachite artificiale introducendo dei pezzi di marmo in una soluzione di nitrato di rame a 12° Bé., poi quando si sono ricoperti di cristalli di questo sale immergendoli in una soluzione di bicarbonato sodico a 5° Bé.; poco a poco i cristalli di nitrato di rame si trasformano nel carbonato basico corrispondente alla malachite.

246. Cianuro di rame. - I. Il cianuro rameico $CuCy_2$ si ottiene decomponendo una soluzione di solfato di rame con la quantità strettamente necessaria di cianuro potassico; conviene neutralizzare dapprima con della soda caustica molto diluita la soluzione del sale rameico evitando così che l'acidità di essa provochi la decomposizione di una parte del cianuro alcalino e quindi lo sviluppo di acido cianidrico. Il cianuro rameico è poco stabile e tende a passare allo stato di cianuro rameoso con sviluppo di dicianogeno

(vedi n. 77).

II. Il cianuro rameico si scioglie in eccesso di cianuro potassico; dalla soluzione concentrata si separano dei cristalli bianchi del cianuro doppio di rame e potassio $CuCy_2.2KCy$, molto solubili in acqua.

247. Ferrocianuro di rame. - I. Si prepara questo composto allo stato di polvere rossobruna aggiungendo alla soluzione di solfato di rame una di ferrocianuro potassico (vedi n. 109):



$$2\ CuSO_4 + K_4FeCy_6 \longrightarrow Cu_2FeCy_6 + 2\ K_2SO_4$$

Il precipitato si raccoglie, si lava e si essicca.

II. Se in una soluzione diluita di solfato di rame si pone un cristallino di ferrocianuro potassico o viceversa se in una soluzione diluita di questo sale si in traduce un piccolo cristallo di solfato di rame, si forma attorno al cristallo una pellicola di ferrocianuro rameico permeabile all'acqua ma non ai cationi di rame ed agli anioni ferrocianuro; essa finisce per racchiudere una soluzione salina concentrata il cui volume aumenta continuamente dilatando la pellicola per la pressione osmotica crescente che essa esercita. Si ottiene così una « vegetazione minerale » di aspetto arborescente.

248. Mercurio metallico. - I. La preparazione in piccolo del mercurio non è agevole, tuttavia indichiamo un metodo adatto per ottenerlo non solo dal cinabro naturale od artificiale, ma anche dai composti residuali ricchi in mercurio che si ottengono in alcune operazioni. Si mescolano pesi eguali di cinabro o di un altro composto e di calce spenta, si aggiunge un po' di limatura di ferro e si introduce il tutto in una storta di grès o di ferro che si dispone sopra un fornello molto inclinata verso il basso; l'estremità del collo si unisce ad un grosso tubo di gomma che si fa pescare in un vaso contenente acqua fredda. Riscaldando fortemente il mercurio si libera, distilla e si condensa nell'acqua; lo si separa alla fine per decantazione o con l'aiuto di una boccia a rubinetto e se occorre lo si purifica.

II. Il mercurio del commercio contiene sovente delle piccole quantità di altri metalli, come piombo, rame, zinco, ecc. La purificazione può effettuarsi in diversi modi, fra cui indichiamo i seguenti:

A. Si tratta il mercurio con acido nitrico al 20% agitando rapidamente (è preferibile usare un agitatore rotante): dopo alcune ore si decanta il liquido acido, si lava il mercurio con acqua sino a reazione neutra, poi lo si filtra su un doppio filtro di carta secca sul cui fondo sono stati praticati con uno spillo alcuni forellini.

B. Il trattamento con acido nitrico si effettua anche con il dispositivo in-

dicato da Ostwald. Si prende un tubo di vetro alto 120-150 cm e del diametro di 3-5 cm, la cui estremità viene piegata a sifone ed appuntita (è più comodo innestare al tubo tenuto verticalmente, con l'aiuto di un tappo di gomma, un piccolo tubicino piegato a sifone); essa termina in un recipiente collettore. Si introduce dapprima un po' di mercurio puro in modo che riempia il sifone senza però sorpassarne la parte più alla, poi si versa nel tubo dell'acido nitrico al 20% e mediante un piccolo imbuto si lascia cadere dall'alto il mercurio da purificare, il quale scendendo viene a contatto con l'acido nitrico raccogliendosi sul fondo per poi effluire dal sifone. Si ripete tre o quattro volte il passaggio del mercurio nel tubo, poi lo si lava con acqua e lo si raccoglie come è detto sopra.

C. Si invia attraverso il mercurio riscaldato a 50-60° una corrente di aria: dopo parecchie ore si forma alla superficie una pellicola di ossidi che si elimina filtrando il mercurio attraverso una pelle di camoscio.

249. Ossido mercurico. - I. La varietà cristallina di ossido mercurico HgO colorata in rosso si ottiene decomponendo con il calore il nitrato mercurico:

$$Hg(NO_3)_2 \longrightarrow HgO + 2\,NO_2 + O$$

L'operazione si effettua in una capsula riscaldata su bagno di sabbia oppure, quando si vuole raccogliere il biossido di azoto, in una storta procedendo come è stato indicato al n. 38. Comunque è necessario mantenere la temperatura sotto i 450° alla quale l'ossido mercurico si decompone nei suoi costituenti.

II. Un processo meno rapido ma che conduce ad un prodotto di color rosso più vivo consiste nel riscaldare in un matraccio posto sopra un bagno di sabbia:

mercurio	50 gr
acido nitrico d. 1,26	75

Il metallo si scioglie formando una miscela di nitrati mercuroso e mercurico; quando la soluzione è completa si riscalda un po' più forte per evaporare il liquido e decomporre i due nitrati. La reazione è terminata quando non si sviluppano più i vapori nitrosi ed introducendo nel matraccio un agitatore di vetro questo esporta un po' di prodotto colorato in rosso vivo e non più in rosso giallastro. Il prodotto si lava più volte con acqua e si fa essiccare.

III. L'ossido di mercurio amorfo colorato in giallo si ottiene decomponendo la soluzione di un sale mercurico con un leggero eccesso di idrossido di sodio:

$$HgCl_2 + 2\ NaOH \longrightarrow HgO + 2\ NaCl + H_2O$$

Il precipitato che si forma si lava per decantazione con acqua sino a completa eliminazione dei sali solubili, poi lo si raccoglie su di un filtro e lo si asciuga a bassa temperatura.

250. Solfuro mercurico. - I. La varietà amorfa nera si ottiene precipitando la soluzione di un sale mercurico con idrogeno solforato o con solfuro di sodio o di ammonio, od ancora applicando l'antico metodo delle farmacopee, cioè triturando a lungo in un mortaio 1 p. di mercurio con 2 p. di zolfo sino a che la massa ha preso una colorazione nera uniforme; il prodotto risultante si lava poi più volte con solfuro di carbonio per allontanare l'eccesso di zolfo.

II. Il solfuro mercurico cristallizzato che si trova in natura nel cinabro e per il suo colore rosso vivo è adoperato come pigmento sotto il nome di « vermiglione », si prepara per via secca o per via umida.

A. Nel processo per via secca si fa sublimare il solfuro mercurico nero proveniente dalla triturazione del mercurio con zolfo impiegato però in proporzioni minori: 1 p. di mercurio e 0,5 p. di zolfo. La massa nera è introdotta in un crogiolo e riscaldata dapprima con moderazione per eliminare l'eccesso di zolfo, poi chiudendo il crogiolo con il coperchio che si mantiene freddo collocandovi sopra una capsula od un altro recipiente contenente dell'acqua. Si innalza la temperatura per sublimare il solfuro mercurico. Questo si raccoglie sul coperchio come polvere rossobruna che per macinazione prende un color rosso scarlatto.

B. Nel procedimento per via umida si prepara il solfuro mercurico per triturazione prolungata di 50 gr di mercurio con 20 gr di zolfo in un mortaio riscaldato; il prodotto che deve presentare una bella tinta nera si spappola in una capsula con 50 cm^3 di soluzione di polisolfuro di sodio (vedi n. 122) a 22° Bé., si aggiungono ancora 60 cm^3 di soda caustica a 40° Bé. e si riscalda in una stufa a 60° sostituendo di tanto in tanto l'acqua che evapora. Dopo qualche ora il solfuro mercurico nero comincia ad assumere lo stato cristallino, ciò che è indicato dall'apparire di particelle rosse; si prolunga il riscaldamento sino a che tutta la massa ha preso tale colorazione. A questo punto si toglie il prodotto dalla capsula, lo si lava con acqua e lo si fa asciugare.

251. Cloruro mercuroso. - 1. Il cloruro mercuroso HgCl o calomelano si prepara sciogliendo 100 gr di nitrato mercuroso in acido nitrico diluito a 1:10 e addizionando la soluzione di acido cloridrico diluito sino a che cessa la precipitazione (occorrono all'incirca 50 gr di acido cloridrico d. 1,17 che

si allungano con 200 cm^3 di acqua). Il precipitato bianco amorfo che si è formato secondo l'equazione:

$$HgNO_3 + HCl \longrightarrow HgCl + HNO_3$$

si raccoglie su un filtro, si lava con acqua bollente sino a reazione neutra, poi si secca in stufa.

II. Allo stato di polvere cristallina lo si può ottenere per sublimazione di una miscela molto intima di cloruro mercurico e di mercurio. Ad es. si triturano a lungo 40 gr di cloruro mercurico bagnati con 3-4 cm^3 di acqua e 30 gr di mercurio; quando la miscela ha assunto un color grigio omogeneo ed appare priva di goccioline di mercurio la si asciuga in stufa ed una volta secca la si introduce in un pallone della capacità di 150 cm^3 collocato su un bagno di sabbia, avendo cura che la sabbia giunga un po' sopra il livello della miscela. Si riscalda elevando gradatamente la temperatura; quando questa raggiunge i 420-440° il calomelano comincia a sublimare raccogliendosi nella parte fredda del pallone. Terminata la sublimazione si rompe il recipiente, si stacca il cloruro mcrcuroso, lo si polverizza, lo si lava a lungo con acqua bollente e poi lo si fa asciugare in stufa.

III. Si può anche sublimare una miscela formata da 8 gr di mercurio, 18 gr di solfato mercurico e 26 gr di cloruro sodico disidratato, nel qual caso come residuo rimane del solfato di sodio.

252. Cloruro mercurico. - I. Il cloruro mercurico $HgCl_2$ più noto sotto il nome di sublimato corrosivo, si prepara sublimando una miscela di solfato mercurico e di cloruro sodico:

$$HgSO_4 + 2\ NaCl \longrightarrow HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Si prendono ad es. 50 gr di solfato mercurico (vedi n. 256), 50 gr di cloruro sodico disidratato e si mescolano ben bene con 5 gr di biossido di manganese, il quale si oppone alla formazione del cloruro mercuroso. La miscela si pone in un palloncino da 150 cm^3 che si colloca su un bagno di sabbia in modo che questa giunga sin sopra la miscela. Si riscalda elevando gradatamente la temperatura sino a che il cloruro mercurico sublima condensandosi alla sommità e nel collo del palloncino. Quando la reazione è terminata si rompe il recipiente, si toglie la crosta bianca di sublimato corrosivo e lo si depura per cristallizzazione dall'acqua bollente o dall' alcol caldo. Per evitare che i vapori di cloruro mercurico eventualmente non condensati si diffondano nell'ambiente l'operazione si fa sotto la cappa.

II. Riesce più comodo il metodo che consiste nel sciogliere il mercurio

in acqua regia:

$$3\ Hg + 6\ HCl + 2\ HNO_3 \longrightarrow 3\ HgCl_2 + 4\ H_2O + 2\ NO$$

Si pongono ad es. 30 gr di mercurio in una capsula e si aggiungono 150 cm^3 di acqua regia preparata al momento dell'uso mescolando volumi eguali di acido cloridrico e di acido nitrico entrambi concentrati; si riscalda moderatamente sotto la cappa. Quando tutto il mercurio è stato disciolto si evapora prima a piccola fiamma, poi su bagnomaria sino a secchezza, si scioglie il residuo in acqua bollente (circa 100 cm^3), si filtra su filtro a caldo e si lascia raffreddare; il cloruro mercurico si separa in cristalli prismatici che si raccolgono, si lavano con poca acqua fredda e si fanno asciugare all'aria od in stufa, ma a temperatura inferiore a 100°.

253. Ioduro mercuroso. - I. Si triturano in un mortaio 20 gr di mercurio e 10 gr di iodio con una piccola quantità di alcol; quando la massa pastosa ha preso una tinta verde cupo e non lascia più scorgere delle goccioline di mercurio, si lava rapidamente con alcol per allontanare il ioduro mercurico che può essersi formato. Per cristallizzazione dall'anilina bollente lo si ottiene allo stato di cristalli gialli. Portato a 70° diventa rosso ma ritorna al colore primitivo per raffreddamento.

II. Si sciolgono 60 gr di nitrato mercuroso in circa un 1. di acqua addizionata di 10 cm^3 di acido nitrico e nella soluzione si lascia cadere goccia a goccia una soluzione di 25 p. di ioduro potassico in 50 cm^3 di acqua; si lascia in riposo per 24 ore in luogo buio, poi si raccoglie il precipitato verdastro, lo si lava con acqua e lo si secca al riparo della luce, che lo decompone in mercurio e ioduro mercuroso.

254. Ioduro mercurico. - I. Il ioduro mercurico HgI_2 si ottiene allo stato di polvere cristallina di un bel rosso facendo agire ioduro potassico su cloruro mercurico. Ad es. si sciolgono 8 gr di sublimato corrosivo in 100 cm^3 di acqua fredda e vi si aggiunge agitando una soluzione di 10 gr di ioduro potassico in 50 cm^3 di acqua. Le prime porzioni di questa soluzione danno origine ad un precipitato rosa pallido di cloroioduro $HgCl_2.HgI_2$, ma poi continuando ad aggiungere il ioduro potassico si forma il corrispondente sale mercurico. Lo si raccoglie, lo si lava con acqua e lo si fa cristallizzare dall'alcol bollente.

II. Meno puro si ottiene triturando a lungo 10 gr di mercurio con 13 gr di iodio in presenza di un po' di alcol.

255. Iodomercurati. - Il ioduro mercurico forma con i ioduri metallici

dei sali complessi detti iodomercurati.

Il iodomercurato di potassio K_2HgI_4 si ottiene sciogliendo il ioduro mercurico in una soluzione di ioduro potassico e la sua soluzione addizionata di potassa caustica costituisce il noto reattivo di Nessler adoperato per la ricerca delle tracce dei sali ammonici.

Il iodomercurato di rame si ottiene precipitando una soluzione di iodomercurato potassico con una soluzione di solfato di rame saturata di anidride solforosa; è una polvere cristallina rossastra alla temperatura ordinaria, di color bruno cioccolata a 60-70°.

Aggiungendo ioduro mercurico ad una soluzione di ioduro di argento in ioduro potassico si ottiene il iodomercurato di argento, sostanza di color giallo citrino che a 90-100° diventa rosso carminio.

I iodomercurati di bario, di cadmio, di piombo, ecc. si preparano in modo analogo; le loro soluzioni concentrate hanno un peso specifico molto elevato, ad es. il « liquido di Rohrbach », costituito da una soluzione di iodomercurato di bario, ha la densità 3,58.

256. Solfato mercurico. - Si può ottenerlo sciogliendo l'ossido giallo di mercurio in acido solforico diluito, ma si preferisce prepararlo riscaldando mercurio con acido solforico concentrato:

$$Hg + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + SO_2 + H_2O$$

conducendo la reazione nel modo indicato al n. 20. La soluzione residuaria si concentra in una capsula sino a secchezza; il residuo costituisce una massa bianca cristallina, che per azione dell'acqua bollente fornisce un sale basico giallo.

257. Nitrato mercuroso. - Si ottiene il nitrato mercuroso $HgNO_3.H_2O$ facendo reagire a freddo un eccesso di mercurio con acido nitrico diluito. Si pongono ad es. in una capsula 100 gr di mercurio e 150 gr di acido nitrico della densità 1,26 (ottenuto mescolando circa 100 gr di acido nitrico concentrato con 25 cm^3 di acqua) e la si abbandona per 2-3 giorni in un luogo fresco; il metallo viene poco a poco attaccato con formazione di nitrato mercuroso:

$$3\ Hg + 4\ HNO_3 \longrightarrow 3\ HgNO_3 + NO + 2\ H_2O$$

che si depone in corti prismi incolori, i quali si separano dal mercurio inalterato e dopo averli lasciati gocciolare senza farli asciugare si conservano in un recipiente chiuso al riparo dalla luce.

Le acque madri contengono ancora del nitrato mercuroso ma associato ad una certa quantità di nitrato mercuroso; possono venir adoperate per la preparazione dell'ossido di mercurio rosso (vedi n. 249).

258. Nitrato mercurico. - Il nitrato mercurico si prepara sciogliendo l'ossido mercurico in acido nitrico oppure facendo agire a caldo un eccesso di acido nitrico sul mercurio:

$$Hg + 8\ HNO_2 \longrightarrow Hg(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Si prendono ad es.:

mercurio	100 gr
acido nitrico d. 1,40	165
acqua	35

Si riscalda il mercurio in una capsula con 1' acido nitrico diluito con l'acqua; se interessa ricuperare l'ossido di azoto la reazione si effettua nel modo indicato al n. 35. Quando il mercurio è tutto disciolto si concentra la soluzione su bagnomaria sino ad un volume di 50-60 cm^3, poi si raffredda fortemente; il nitrato mercurico si depone in cristalli incolori deliquescenti più o meno idratati. Generalmente lo si adopera allo stato di soluzione sciropposa avente il peso specifico 3,5 circa.

259. Cianuro mercurico. - Si può ottenerlo decomponendo il blu di Prussia (considerato come ferrocianuro ferrico, vedi n. 369) con ossido mercurico:

$$Fe_4(FeCy_6)_3 + 9\ HgO \longrightarrow 9\ HgCy_2 + 2\ Fe_2O_3 + 3\ FeO$$

Si mescolano ad es. 30 gr di ossido giallo di mercurio (vedi n. 249-111) e 40 gr di blu di Prussia e si fanno bollire in una capsula con 250 cm^3 di acqua; quando la massa ha preso una colorazione bruna dovuta alla formazione degli ossidi ferrico e ferroso, si filtra, si lava il residuo con 150 cm^3 di acqua bollente unendo l'acqua di lavaggio al liquido filtrato. Si evapora poi questo sino a formazione di una pellicola superficiale e si lascia raffreddare; si ottengono dei prismi incolori, trasparenti, che si fanno asciugare all'aria.

Se la decomposizione del blu di Prussia non è stata completa i cristalli possono presentare una colorazione azzurrognola; le piccole quantità del composto ferrico trattenute si allontanano sciogliendoli nell'acqua, facendo bollire la soluzione con un po' di ossido mercurico e ripetendo la cristallizzazione.

260. Ossicianuro mercurico. - Questo composto, a cui si dà la formula $Hg\ Cy_2.HgO$ si ottiene mescolando intimamente nel mortaio 25 gr di cianuro di mercurio con 20,5 gr di ossido mercurico giallo; la miscela è poi introdotta in un pallone con 150 cm^3 di acqua e riscaldata per alcune ore a bagnomaria. Successivamente si aggiungono ancora 500 cm^3 di acqua e si fa bollire sino a che il residuo è solo più una polvere gialla; si filtra allora e si fa cristallizzare. La polvere cristallina bianca gi asciuga all'aria su carta da filtro.

261. Tiocianato mercurico. - I. Il tiocianato mercurico $Hg(NCS)_2$ chiamato anche solfocianuro di mercurio, è una sostanza bianca cristallina che brucia rigonfiando fortemente. Si prepara trattando 50 gr di cloruro mercurico sciolto in poca acqua con una soluzione concentrata di 18 gr di tiocianato potassico; il precipitato bianco che si forma si purifica per cristallizzazione dall'acqua bollente. Si deve evitare di introdurre un eccesso di tiocianato alcalino perché esso scioglie l'analogo sale di mercurio.

II. I così detti « serpenti di Faraone » si preparano impastando il tiocianato mercurico con un po' di salda di amido o di soluzione di gomma arabica; la massa si foggia in piccoli cilindri, i quali si fanno seccare all'aria od in stufa. Avvicinando ad essi la fiamma di un cerino, si accendono producendo una specie di cilindro grigiastro, molto voluminoso, leggero che nello svilupparsi si contorce a guisa di un serpente. I fumi che si sviluppano sono alquanto tossici ed è quindi prudenza non respirarli.

262. Oro metallico. - I. Quando si vuole ricuperare oro contenuto nelle sue leghe con il rame o con l'argento (rottami di oreficeria, ecc.) si può ricorrere all'azione solvente dell'acido nitrico o dell'acido solforico che sciolgono questi due metalli senza agire praticamente sopra l'oro. L'acido nitrico agisce più rapidamente, ma deve essere impiegato allo stato di soluzione avente la densità non superiore a 1,14; lo si fa agire sulla lega ridotta in piccoli pezzi e possibilmente in limatura. L'oro rimane come residuo allo stato di polvere nera che si raccoglie, si lava con acqua, si fa asciugare e si rifonde in un crogiolo in presenza di borace e di carbonato sodico.

II. Dai vecchi bagni di doratura galvanica si ricupera l'oro precipitandolo con polvere di zinco o con limatura di alluminio: la polvere metallica si purifica lavandola con acido nitrico diluito caldo e poi si fonde come è detto sopra.

III. Le idrosole di oro, che presentano una colorazione variabile dal rosso al violetto, al blu ed al verde a seconda del grado di dispersione del metallo, si preparano con diversi metodi:

A. Per dispersione elettrica (metodo Bredig): si prendono ad es. 2 fili di

oro del diametro di 0,5-1 mm. e dopo averli fatti passare per un certo tratto attraverso un tubicino di vetro che fa da isolante, si immergono con l'aiuto di un supporto in un recipiente contenente dell'acqua distillata raffreddata con ghiaccio in modo da pescarvi per 1-2 cm e le loro estremità libere distino da 2 a 3 mm. Si uniscono allora ad una conduttura elettrica di 110 v., assieme ad un amperometro ed un reostato di 4-12 amp. Facendo toccare i due fili, chiudendo il circuito e allontanando convenientemente i due elettrodi si stabilisce l'arco voltaico, il quale determina la dispersione di una parte dell'oro. L'arco si spegne facilmente e deve essere riacceso ogni volta avvicinando ed allontanando gli elettrodi. L'idrosola ha color rosso violaceo.

B. Una idrosola di oro colorata in rosso si ottiene riducendo il cloruro di oro con tannino. A 100 cm^3 di acqua si aggiungono 5-10 cm^3 di soluzione di cloruro di oro a 0,01%, si porta alla ebollizione e si aggiunge molto lentamente e goccia a goccia una soluzione recente idi tannino all'etere avente la concentrazione di 1%.

C. Idrosola blu di oro si prepara aggiungendo alcune gocce di idrossido di idrazina o di cloridrato di idrossilanrmina a 100 cm^3 di una soluzione di cloruro di oro a 0,001%.

D. Una soluzione verde di oro colloidale si ottiene riscaldando alla ebollizione 100 cm^3 di soluzione di cloruro di oro a 0,01% con 5-10 cm^3 di alcol; continuando a riscaldare per 15-20 minuti si ottiene una idrosola verde per trasparenza e bruna per riflessione.

E. Una soluzione colloidale solida si prepara fondendo in un crogiolo del fosfato bisodico addizionato di una traccia di cloruro di oro e lasciando gocciolare il liquido vischioso sopra una lastra di porcellana; le goccioline presentano delle colorazioni rosa, rosso rubino o gialle a seconda delle quantità di oro addizionate; per trasparenza appariscono blu.

F. La « porpora di Cassio » è pure una soluzione colloidale solida di oro. La si prepara procedendo ad es. nel modo che segue: si introducono in un recipiente due soluzioni: una di cloruro stannoso, l'altra di cloruro stannico, entrambe a 1% e vi si aggiunge agitando una soluzione di cloruro di oro a 1% versandola goccia a goccia. La polvere rossa che si deposita è raccolta per filtrazione, lavata con acqua e se non è subito adoperata si scioglie in una soluzione diluita di potassa caustica o di ammoniaca e si conserva al buio.

IV. Le amalgame di oro sono liquide se contengono più del 90% di mercurio, solide se ne contengono meno dell' 80%. La più comune, usata nella doratura a fuoco del rame e delle sue leghe si prepara introducendo 65 p. di oro in piccoli pezzi in 35 p. di mercurio riscaldato a 340-350°, agitando con un bastoncino di ferro. L'amalgama si rapprende in una massa solida.

263. Cloruro di oro. - Il cloruro di oro comune è il cloruro aurico $AuCl_3$ che si prepara sciogliendo l'oro puro in acqua regia. Si prendono ad es.:

oro laminato	10 gr
acido nitrico conc.	8
acido cloridrico conc.	40

Dopo aver mescolato i due acidi in una capsula collocata su un bagno di sabbia sotto la cappa, si introduce l'oro, riscaldando dolcemente per accelerare il suo paesaggio in soluzione; quando tutto è disciolto si evapora sino a secchezza elevando verso la fine la temperatura onde decomporre l'acido cloroaurico formatosi senza però riscaldare eccessivamente altrimenti il cloruro aulico passa allo stato di cloruro auroso. Si ottiene una massa cristallina giallo bruna deliquescente.

264.Acido cloroaurico. - Se l'evaporazione della soluzione di oro in acqua regia non si spinge sino ad ottenere il residuo solido, oppure se questo si riprende a caldo con acido cloridrico, per raffreddamento si separa l'acido cloroaurico $HAuCl_4$ in cristalli prismatici, lunghi e sottili, tetraidrati, anch'essi deliquescenti.

265.Cloroaurato di sodio. - Venduto sovente come cloruro di oro, il cloroaurato di sodio $NaAuCl_4.2H_2O$ (cloruro doppio di oro e sodio) si prepara sciogliendo l'oro in acqua regia, evaporando la soluzione sino a consistenza sciropposa ed aggiungendo del cloruro di sodio (3 gr per le proporzioni di oro indicate al n. 263) sciolto in poca acqua. Concentrando sino a siccità si ottiene un prodotto semicristallino, giallo alquanto aranciato, molto solubile in acqua.

266. Cianuro aurico. - I. Il cianuro aurico $AuCy_3.3H_2O$ usato nella doratura galvanica si prepara aggiungendo ad una soluzione di cloruro aurico la quantità strettamente necessaria di cianuro potassico in soluzione concentrata; il precipitato giallo citrino che si forma si raccoglie su un filtro.

II. Se alla soluzione del cloruro di oro si aggiunge un eccesso di cianuro potassico in modo da portare in soluzione il precipitato determinato dalle prime porzioni e si riscalda moderatamente si ottiene l'auricianuro di potassio $KAuCy_4$, che dalle soluzioni molto concentrate si separa in cristalli ottaedrici giallognoli. Viene usato anch'esso nella doratura al posto del cianuro di oro.

267. Alluminio metallico. - I. Per ottenere in laboratorio senza attrezzature speciali (forno elettrico ad arco) delle piccole quantità di alluminio, si

applica l'antico procedimento per via chimica, vale a dire si fa agire sodio metallico su cloruro di alluminio anidro. Conviene partire da una miscela formata da cloruro doppio di alluminio e sodio (vedi n. 278) e di criolite, la quale fa da fondente. Si prendono ad es. 60 gr del cloruro doppio e 25 gr di criolite, entrambi allo stato di polvere fina e secca, si mescolano con 10 gr di sodio metallico ben pulito e tagliato in piccoli pezzi; la miscela viene subito introdotta a piccole porzioni in un crogiolo di argilla preventivamente riscaldato al rosso, ove essa cadendo determina una viva reazione:

$$AlCl_3.NaCl + 3\ Na \longrightarrow Al + 4\ NaCl$$

Non conviene quindi aggiungere una nuova quantità della miscela se non quando la reazione si è calmata. Alla fine si riscalda al rosso vivo agitando la massa con un bastoncino di ferro onde riunire i piccoli globuli di alluminio. Dopo raffreddamento si rompe il crogiolo; fra la scoria bianca costituita dal cloruro di sodio, dalla criolite e dal cloruro doppio inalterato si trova un globulo di alluminio metallico.

II. L'alluminio si lega facilmente con il mercurio. Un'amalgama assai attiva, usata come mezzo riducente nelle sintesi organiche, si prepara prendendo dei ritagli di lastra di alluminio ben sgrassati, mettendo a nudo la superficie per lavaggio con una soluzione calda di soda caustica, risciacquandoli a lungo con acqua e poi immergendoli per 2 volte e per 2 minuti ogni volta in una soluzione a 0,5% di cloruro di mercurio. Successivamente si lavano con acqua fredda e non appena si constata che l'acqua al loro contatto comincia a decomporsi (si ha sviluppo di idrogeno), si asciugano prima con alcol, poi con etere. L'amalgama di alluminio si altera facilmente all'aria; va conservata nell'etere di petrolio.

268. Ossido di alluminio. - I. L'ossido di alluminio Al_2O_3 od allumina si ottiene calcinando l'idrossido di alluminio (vedi n. 269); se questo proviene dall'amalgama di alluminio si ottiene un ossido allo stato fibroso, dotato di un buon potere adsorbente (allumina attivata).

II. Si ottiene allumina anche calcinando l'allume ammonico (vedi n. 278). Questo sale fonde verso i 92° nella sua acqua di cristallizzazione poi man mano che si disidrata si trasforma in una massa molto voluminosa che può anche traboccare dal crogiolo; si lascia raffreddare, si stacca il prodotto spugnoso, lo si polverizza e si torna a calcinare al rosso per completare la decomposizione. Il residuo si lava poi con acqua e si fa asciugare.

269. Idrossido di alluminio. - Lo si ottiene allo stato di precipitato bianco gelatinoso decomponendo la soluzione di un sale di alluminio con

ammoniaca o con carbonato sodico. Ad es. si sciolgono 30 gr, di solfato di alluminio cristallizzato in circa 200 cm^3 di acqua bollente e si aggiunge poco a poco, sempre facendo bollire, una soluzione di 50 gr di carbonato sodico cristallizzato in altri 200 cm^3 di acqua. Si produce una viva effervescenza per sviluppo di anidride carbonica e si separa l'idrossido di alluminio:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3\ CO_2 + 3Na_2SO_4$$

che si raccoglie su un filtro, si lava con acqua sino a neutralizzazione, poi si fa asciugare all'aria oppure a bassa temperatura.

II. L'amalgama di alluminio (vedi n. 267-II) è rapidamente decomposta dall'acqua con liberazione di idrogeno e formazione di idrossido; la reazione è tumultuosa ed accompagnata da un forte sviluppo di calore tanto da provocare anche l'accensione del metallo. Si modera la reazione facendo agire sull'amalgama dell'alcol o dell'etere acquoso.

III. Disponendo di bauxite (ossido di alluminio idrato minerale) si ottiene l'idrossido di alluminio procedendo come segue: 60 gr di bauxite macinata si mescolano con 30 gr di soda Solvay e si riscalda al rosso in un crogiolo per una buona mezz'ora: la massa agglomerata ma non fusa è costituita da alluminato sodico:

$$Al_2O_3.2H_2O + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaAlO_2 + 2\ H_2O + CO_2$$

mescolato ad un po' di silicato sodico, ad ossido di ferro ed al minerale inalterato. Dopo raffreddamento è polverizzata e riscaldata con acqua, che scioglie principalmente l'alluminato; si filtra, si lava il residuo con acqua calda unendo le acque di lavaggio al filtrato e nella soluzione fredda si fa passare una corrente di anidride carbonica avendo cura che il liquido si mantenga sempre freddo; a tale scopo si può porre il recipiente in un bagno di acqua. L'anidride carbonica decompone l'alluminato di sodio:

$$2\ NaAlO_2 + CO_2 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ Al(OH)_3 + Na_2CO_3$$

L'idrossido di alluminio si separa sotto una forma densa, facile a lavarsi se la corrente di anidride carbonica è stata rapida, mentre è gelatinoso e di lavaggio difficile se il gorgogliamento del gas è avvenuto lentamente. Quando la separazione dell' idrossido di alluminio è terminata, si lascia in riposo, si decanta il liquido e si lava per decantazione l'idrossido con acqua calda sino a reazione neutra, poi lo si raccoglie su un filtro.

270. Fluoruro di alluminio. - Il fluoruro di alluminio AlF_3 si ottiene sciogliendo l'idrossido di alluminio precipitato di recente e quindi nella forma gelatinosa nella quantità strettamente necessaria di acido fluoridrico; dalla soluzione concentrata il sale si depone in minuti cristalli incolori, poco solubili in acqua. Con un eccesso di acido fluoridrico prende origine il fluoridrato $AlF_3.3HF$ o acido fluoalluminico.

271. Criolite. - Con questo nome si intende il minerale formato dal fluoalluminato sodico AlF_3NaF che si considera comunemente come un fluoruro doppio di alluminio e sodio. Può venir preparato nei modi seguenti:

I. Mescolando una soluzione di fluoruro di sodio con una di fluoruro di alluminio; il fluoalluminato sodico si depone allo stato di polvere cristallina che si raccoglie e si fa asciugare.

II. Si neutralizza con carbonato sodico una soluzione di acido fluoalluminico preparata sciogliendo il fluoruro di alluminio in un eccesso di acido fluoridrico.

III. Si sciolgono 20 gr di solfato di alluminio cristallizzato in 250 cm^3 di acqua bollente e vi si aggiungono 15 gr di fluoruro di sodio sciolti in circa 150 cm^3 di acqua:

$$Al_2(SO_4)_3 + 12\ NaF \longrightarrow 2\ (AlF_3.3NaF) + 3\ Na_2SO_4$$

Dopo circa mezz'ora si raccoglie per filtrazione alla pompa la criolite formatasi, la si lava con acqua e la si fa asciugare.

272. Cloruro di alluminio. - I. Il cloruro di alluminio $AlCl_3$ si ottiene allo stato anidro facendo agire acido cloridrico gassoso e secco su alluminio riscaldato. Si introducono, ad es. in una storta di grès o di vetro duro tubulata 20 gr di limatura di alluminio ben sgrassata e mediante un tappo si adatta il suo collo ad un flacone di vetro a largo collo; dalla tubulatura mediante un apposito tubo di vetro si fa passare una corrente di acido cloridrico secco (vedi n. 6). Riscaldando, la reazione si inizia e poiché essa avviene con sviluppo di calore si può sospendere il riscaldamento per riprenderlo quando l'intensità della reazione si abbassa. Il cloruro di alluminio volatizza e si condensa nel flacone, il quale alla fine si chiude ermeticamente poiché il sale anidro assorbe facilmente 1' umidità atmosferica. Per evitare che il cloruro di alluminio si deponga nel collo della storta ostruendola si riscalda questo di tanto in tanto con una fiamma Bunsen.

II. Sciogliendo l'idrossido di alluminio gelatinoso in acido cloridrico e concentrando la soluzione addizionata di tanto in tanto di un po' di acido cloridrico, si ottiene il cloruro di alluminio cristallizzato $AlCl_3.6H_2O$ in cri-

stalli incolori.

III. Lo stesso sale cristallizzato si ottiene decomponendo una soluzione di solfato di alluminio preparata sciogliendo 100 gr di questo sale allo stato cristallizzato in 250 cm^3 di acqua bollente con una soluzione di 115 gr di cloruro di bario cristallizzato sciolti anch'essi in 250 cm^3 di acqua bollente:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\ BaCl_2 \longrightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ BaSO_4$$

Si separa dopo raffreddamento il solfato di bario precipitato e la soluzione limpida si concentra sino a cristallizzazione.

273. Cloroalluminato sodico. - Corrisponde alla formula $NaAlCl_4$ e viene considerato anche come un cloruro doppio di alluminio e sodio. Lo si ottiene evaporando sino a secchezza la miscela delle soluzioni dei due cloruri presi nelle quantità stechiometriche, vale a dire 241 p. di cloruro di alluminio cristallizzato per 58 p. di cloruro di sodio secco.

274. Clorato di alluminio. - Si prepara facendo agire il clorato di bario con il solfato di alluminio:

$$3\ Ba(ClO_3)_2 + Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2\ Al(ClO_3)_2 + 3\ BaSO_4$$

Si sciolgono ad es. 60 gr di solfato di alluminio in circa 150 cm^3 di acqua bollente e si aggiunge una soluzione pure calda di 86 gr di clorato di bario cristallizzato in 200 cm^3 di acqua; dopo aver agitato per qualche tempo si lascia in riposo affinché il solfato di bario cristallizzi. Si separa il liquido limpido e lo si evapora sino a secchezza su bagnomaria.

275. Solfuro di alluminio. - In un crogiolo di terra refrattaria si fa fondere una miscela di 50 gr di alluminio in polvere e 100 gr di zolfo; si lascia raffreddare, poi si copre la massa fusa con un'egual quantità della medesima miscela di alluminio e zolfo, in cui si introduce un pezzo di nastro di magnesio che poi si accende. Avviene una viva reazione, terminata la quale si lascia raffreddare, ai stacca il prodotto e lo si polverizza. Va conservato in recipiente chiuso poiché l'umidità lo decompone con liberazione di idrogeno solforato.

276. Solfato di alluminio. - I. Lo si ottiene sciogliendo sino a saturazione l'idrossido di alluminio gelatinoso in acido solforico diluito caldo; la soluzione, filtrata se è necessario, si evapora sino a pellicola; il solfato di alluminio cristallizza in piccole scaglie bianche, leggere, corrispondenti alla

formula $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$.

II. Se si parte da idrossido di alluminio secco lo si riscalda con acido solforico a circa 60° Bé.; la massa raffreddata si rapprende in un blocco ed è bene mantenerla in agitazione durante il raffreddamento affinché si suddivida in piccoli granuli. Questi vengono poi sciolti nel loro peso di acqua bollente; dalla soluzione si depone il sale cristallizzato.

III. Si può ottenerlo riscaldando con acido solforico la bauxite (minerale costituito da ossido di alluminio idrato) oppure da caolino (silicato di alluminio). Ad es. si impastano 50 gr di caolino bianco in polvere con 40 cm^3 di acido solforico a 66° Bé. e si riscalda la miscela per circa due ore in stufa a 150°:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 2\ SiO_2 + 5\ H_2O$$

Dopo raffreddamento si stacca il prodotto solido, lo si polverizza nel mortaio e successivamente si riscalda la polvere con 150 cm^3 di acqua onde sciogliere il solfato di alluminio che si è formato. Si separa il residuo formato dalla silice e dal caolino rimasto inalterato e si concentra la soluzione sino a cristallizzazione.

IV. Il solfato di alluminio preparato dalla bauxite o dal caolino contiene sovente del solfato ferrico, il quale proviene dagli ossidi di ferro presenti nel minerale. La purificazione mediante ripetute cristallizzazioni non è agevole e neppure quella che si basa sulla precipitazione del ferro con ferrocianuro potassico; è più comodo utilizzare la proprietà posseduta dall'acido beta-naftalensolfonico di precipitare i sali ferrosi lasciando inalterati quelli di alluminio. È opportuno impiegare il sale di bario o di calcio di tale acido, che permette di eliminare anche l'eccesso eventuale di acido solforico. Si scioglie a tale scopo il solfato di alluminio impuro in acqua, si acidifica leggermente con acido solforico, si aggiungono alcuni pezzi di ritagli di alluminio che reagendo con l'acido formano il sale di alluminio corrispondente con sviluppo di idrogeno; questo riduce i sali ferrici in ferrosi. Quando la riduzione è terminata (alcuni cm^3 della soluzione non debbono colorarsi in rosso per addizione di tiocianato potassico) si aggiunge a caldo la quantità necessaria di beta-naftalensolfonato di bario e dopo riposo si allontana per filtrazione il precipitato costituito dal beta-naftalensolfonato ferroso e dal solfato di bario. La soluzione filtrata si concentra poi sino a cristallizzazione.

277. Allume potassico. - I. L'allume potassico $Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4.24\ H_2O$, chiamato anche allume di rocca od allume ordinario, è come indica la formula il solfato doppio di alluminio e di potassio. Lo si ottiene mescolan-

do soluzioni sature a caldo dei due solfati presi in quantità equimolecolari, cioè 666,4 p. di solfato di alluminio cristallizzato e 174,2 p. di solfato di potassio in cristalli; dalla miscela per raffreddamento si depongono dei cristalli ottaedrici anche voluminosi dell'allume.

II. Se la concentrazione della miscela delle soluzioni dei due solfati costituenti si spinge a 53-55° Bé. l'allume si rapprende a freddo in una unica massa cristallina; versando la soluzione bollente in forme di legno, o di metallo si ottengono dei blocchi di allume.

III. Aggiungendo alla soluzione dei due solfati avente all'ebollizione la densità di 16-18° Bé. un po' di idrossido di potassio sino ad inizio della precipitazione dell'idrossido di alluminio e raffreddandola al di sotto di 40°, l'allume cristallizza in cubi. Aggiungendo invece dell'acido cloridrico i cristalli presentano le faccette del dodecaedro.

278. Allume ammonico. - È costituito dal solfato doppio di alluminio ed ammonio e ha quindi la formula $Al_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$. Si prepara facendo cristallizzare una miscela delle soluzioni sature a caldo di solfato di alluminio e di solfato ammonico presi nelle proporzioni equimolecolari: 666,4 p. di solfato di alluminio cristallizzato e 132,1 p. di solfato ammonico.

279. Cloruro di tallio. - Il cloruro talloso TlCl si può ottenere dai fanghi delle camere di piombo che contengono quantità variabili di tallio allo stato di solfato. I fanghi sono fatti bollire con acqua; la soluzione filtrata viene ridotta per evaporazione a piccolo volume e successivamente addizionata di acido cloridrico. Il cloruro talloso precipitato si raccoglie, si lava e si fa asciugare.

280. Solfuro di tallio. - Il solfuro talloso si ottiene come precipitato nero, grumoso a caldo, aggiungendo alla soluzione di solfato di tallio un leggero eccesso di solfuro di sodio o di ammonio: lo si raccoglie, lo si lava e lo si fa essiccare. Trova impiego nella costruzione di cellule a resistenza elettrica fotoselettiva.

281. Solfato di tallio. - Il solfato talloso Tl_2SO_4 si ottiene riscaldando fortemente il cloruro talloso con acido solforico concentrato sino a che cessa lo sviluppo dell'acido cloridrico; il residuo raffreddato si riprende con acqua bollente e la soluzione filtrata si cristallizza.

282. Cloruro di vanadio. - I. Il cloruro di vanadio VCl_3 si ottiene sciogliendo ad es. 10 gr di vanadato ammonico in 100 cm^3 di acido cloridrico

concentrato portati a 400 cm^3 con acqua, aggiungendo 5 gr di glicerina e riscaldando sino a che il colore della soluzione è virato all'azzurro. Si concentra a cristallizzazione.

II. Si può anche ridurre la soluzione cloridrica di vanadato ammonico addizionandola di 30 cm^3 di bisolfito sodico a 38° Bé. oppure facendo gorgogliare in essa sino a che il suo colore è azzurro dell'anidride solforosa.

283. Vanadato ammonico. - Il prodotto commerciale indicato con questo nome è veramente il metavanadato di ammonio NH_4VO_3. Lo si può preparare partendo dal ferro-vanadio, lega contenente dal 35 al 55% di vanadio, che ridotta in fina limatura si attacca con acido nitrico della densità 1,18 o meglio con acqua regia preparata mediante acido cloridrico concentrato e acido nitrico diluito con egual volume di acqua. Quando tutto il metallo si è disciolto si evapora a secchezza e si calcina fortemente il residuo, il quale si fa poi fondere in un crogiolo dopo averlo mescolato con carbonato sodico e nitrato di sodio oppure con perossido di sodio. La massa fusa è fatta bollire con acqua, per cui il vanadio passa in soluzione allo stato di vanadato sodico greggio. Si decompone in seguito la soluzione con un leggero eccesso di acido solforico diluito, il quale libera l'anidride vanadica V_2O_5 (comunemente chiamata acido vanadico) come polvere amorfa di color rosso mattone, alquanto solubile in acqua; dalla soluzione acquosa concentrata si depone per raffreddamento in cristalli aghiformi rossi. L'anidride vanadica cristallizzata si scioglie a caldo in ammoniaca concentrata e la soluzione si evapora sino a pellicola superficiale; per raffreddamento il metavanadato ammonico cristallizza. La formazione dei cristalli è facilitata dall'addizione di alcol.

284. Vanadato sodico. - Anche questo composto è un metavanadato $NaVO_3$. Lo si ottiene allo stato puro sciogliendo l'anidride vanadica cristallizzata in una soluzione bollente di soda caustica, ma si preferisce riscaldare il vanadato ammonico con la quantità necessaria di idrossido di sodio, prolungando l'ebollizione sino a che tutta l'ammoniaca è stata eliminata (una cartina di tornasole rossa tenuta nei vapori che si sollevano dal liquido bollente non deve diventare blu). Successivamente si concentra ancora se è necessario e si fa cristallizzare, facilitando la deposizione dei cristalli mediante l'addizione di alcol.

285. Bismuto metallico. - I. Il metallo commerciale è di solito assai impuro. Il miglior mezzo per raffinarlo consiste nel provocarne le deposizione elettrolitica dalla sua soluzione in acido nitrico. Quando interessa eliminare soltanto l'arsenico e l'antimonio lo si polverizza in un mortaio di ferro e lo

si fonde in presenza di 5% circa di nitrato potassico, esportando poi le scorie rimaste aderenti al metallo per lavaggio con acido cloridrico molto diluito.

II. Si può purificarlo anche trasformandolo in nitrato (vedi n. 290) e poi trattando la soluzione di questo sale con formalina (soluzione acquosa di aldeide formica) ed un grande eccesso di soda caustica al 10%; riscaldando alla ebollizione il metallo si separa allo stato spugnoso ed in parte allo stato di polvere. Lo si raccoglie su un filtro, lo si lava con acqua e poi lo si fonde per colarlo nella lingottiera.

III. Le amalgame di bismuto si ottengono introducendo il bismuto polverizzato in mercurio riscaldato verso i 300°. L'amalgama formata da 20 p. di bismuto e 80 p. di mercurio ha la caratteristica di aderire tenacemente al vetro formando uno strato speculare. Introducendone una quantità conveniente in un palloncino ben pulito e riscaldato che poi si rimuove in tutti i sensi per distribuire uniformemente l'amalgama si ottiene, dopo aver versato l'eccesso di questa, un rivestimento di bell'aspetto riflettente, che si conserva a lungo chiudendo ermeticamente il palloncino.

286. Cloruro di bismuto. - Il cloruro di bismuto $BiCl_3$ si ottiene sciogliendo il solfuro di bismuto naturale (bismutina) in acido cloridrico concentrato caldo e purificando la soluzione; si può altresì adoperare il solfuro precipitato che si forma facendo gorgogliare l'idrogeno solforato in una soluzione debolmente acida di nitrato di bismuto (vedi n. 290). Dalla soluzione acquosa concentrata si separa in cristalli biidrati.

II. Si scioglie il bismuto polverizzato o quello ottenuto per riduzione (vedi n. 285-II) in acqua regia; la soluzione si evapora a secchezza su bagnomaria, riprendendo poi il residuo con acido cloridrico molto diluito e bollente.

III. Allo stato anidro lo si ottiene facendo agire a caldo il cloro sul bismuto metallico; l'operazione si conduce nel modo indicato per il tricloruro di antimonio (vedi n. 58), riscaldando però a temperatura più elevata.

287. Ossicloruro di bismuto. - Corrisponde alla formula BiO.Cl e viene considerato come cloruro di bismutile; in commercio è indicato con il nome di « bianco perla » ed è usato talora nella fabbricazione delle ciprie. Lo si ottiene trattando il cloruro di bismuto con una grande quantità di acqua bollente oppure aggiungendo ad una soluzione diluita di nitrato di bismuto una soluzione di cloruro ammonico addizionata di ammoniaca e facendo bollire sino a decomposizione completa:

$$Bi(NO_3)_3 + NH_4Cl + 2\ NH_4OH \longrightarrow BiOCl + 3\ NH_4NO_3 + H_2O$$

La polvere bianca separatasi è raccolta per filtrazione, lavata con acqua e fatta essiccare.

288. Ioduro di bismuto. - Si prepara il ioduro di bismuto BiI_3 triturando in un mortaio 20 gr di iodio con 35 gr di bismuto polverizzato; la miscela è introdotta in una storta e riscaldata dolcemente. Quando la reazione è terminata si eleva la temperatura al rosso ed allora il ioduro di bismuto sublima in grossi cristalli lamellari di color grigio scuro.

289. Ossiioduro di bismuto. - L'ossiioduro di bismuto BiOI, chiamato più esattamente ioduro di bismutile, viene ottenuto scaldando dolcemente 95,4 gr di nitrato di bismuto cristallizzalo polverizzato in 150 cm^3 di acido acetico glaciale e aggiungendo molto adagio e sotto continua agitazione la soluzione ottenuta in una soluzione fredda di 32,2 gr di ioduro potassico e 50 gr di acetato sodico cristallizzato in 2 1. di acqua. Dove cadono le gocce della soluzione bismutica si forma un precipitato verde nero, che poi diventa giallo limone ed infine prende un color rosso mattone. Lo si raccoglie per filtrazione e lo si fa asciugare.

290. Nitrato di bismuto. - Il nitrato di bismuto $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ si prepara facendo agire acido nitrico sul bismuto. Ad es. si aggiungono poco a poco 100 gr di bismuto purificato e ridotto in piccoli pezzi ad una miscela di 230 gr di acido nitrico d. 1,38 e di 230 cm^3 di acqua: poiché l'attacco del metallo è accompagnato dallo sviluppo di biossido di azoto è bene compiere la reazione all'aperto o sotto la cappa di aspirazione. Quando tutto il metallo è stato introdotto e la reazione tende a cessare si riscalda dolcemente. Si separa in seguito l'eventuale residuo per filtrazione su lana di vetro, poi si evapora in capsula di porcellana sino a pellicola superficiale; per raffreddamento il nitrato di bismuto cristallizza. I cristalli sono raccolti, lavati con acido nitrico diluito con il doppio volume di acqua e fatti asciugare rapidamente all'aria. Le acque madri per ulteriore concentrazione forniscono altro sale ma meno puro.

291. Nitrato basico di bismuto. - Con questo nome e con quelli di « magistero di bismuto, bianco di bismuto » si intende una miscela di vari nitrati basici di bismuto che si ottiene trattando il nitrato di bismuto cristallizzato con acqua. A seconda delle condizioni in cui si fa il trattamento si hanno dei nitrati più o meno basici. Si fa una poltiglia omogenea ad es. con 100 gr di nitrato di bismuto cristallizzalo e 400 cm^3 di acqua e la si versa sotto buona agitazione in. 2 1. di acqua bollente. Il precipitato bianco formatosi si raccoglie su un filtro e si lava rapidamente con 500 cm^3 di acqua

fredda poi si spreme per allontanare la maggior parte dell'acqua e si fa essiccare a temperatura non oltrepassante i 30°.

292. Stagno metallico. - I. Si può ricavare lo stagno dalle stagnole, dai rottami di lega per saldature (leghe di piombo e stagno) o di bronzo comune (leghe di rame e stagno), senza ricorrere ai metodi elettrolitici, attaccando le leghe ridotte in trucioli od in limatura con acido nitrico concentrato, per cui lo stagno passa allo stato di acido metastannico (vedi n. 294) insolubile in acqua, mentre il piombo, il rame ed altri metalli rimangono in soluzione allo stato di nitrati. Il precipitato di acido metastannico si raccoglie, si lava con acqua, si fa essiccare e poi si riduce con carbone di legna in polvere riscaldando in un crogiolo.

II. A. Dai cascami di latta si ricupera lo stagno per via chimica trattandoli, dopo averli ben sgrassati, con una miscela bollente formata da 10 p. di acido cloridrico commerciale e 1 p. di acido nitrico diluito con un po' di acqua. Quando l'attacco è terminato si lascia raffreddare, si separa la soluzione e si precipita lo stagno con dei rottami di zinco o meglio di alluminio. La deposizione dello stagno è terminata quando una porzione della soluzione non precipita più con idrogeno solforato. Si raccoglie allora la polvere di. stagno, la si tratta con acido cloridrico molto diluito per allontanare lo zinco o l'alluminio ancora trattenuti e poi dopo lavaggio con acqua, si asciuga e si rifonde.

B. Si possono anche trattare i cascami di latta con una soluzione bollente di soda caustica a 35° Bé. addizionata di 250 gr di nitrato sodico per 1.; lo stagno è disciolto allo stato di stannato sodico (vedi n. 295) da cui per trattamento con una corrente di anidride carbonica si fa precipitare l'acido metastannico. Questo composto ridotto con carbone fornisce lo stagno metallico.

III. Lo stagno in fogli sottili (stagnole) si polverizza triturandolo in un mortaio di ferro con del sale da cucina; si allontana poi questo lavando con acqua la polvere metallica che dopo esser stata essiccata si setaccia.

293. Stannito di sodio. - Poiché l'idrossido stannoso $Sn(OH)_2$ ha carattere acido (acido stannoso) sciogliendosi in una soluzione di soda caustica dà origine allo stannito di sodio Na_2SnO_2. Una soluzione di questo composto, adoperata come agente riduttore, si prepara comunemente partendo dal cloruro stannoso per addizione di un eccesso di soluzione di idrossido di sodio in modo che l'idrossido stannoso precipitato dalle prime porzioni dell'alcale passi successivamente in soluzione:

$$SnCl_2 + 4\ NaOH \longrightarrow Na_2SnO_2 + 2\ NaCl + 2\ H_2O$$

È necessario impiegare soluzioni diluite di cloruro stannoso e di soda caustica e non riscaldare alla ebollizione poiché può separarsi dello stagno metallico o dell'ossido di stagno.

294. Acido metastannico. - L' acido metastannico H_2SnO_3 si ottiene facendo agire acido nitrico concentrato sullo stagno metallico:

$$Sn + 4\ HNO_3 \longrightarrow H_2SnO_3 + 4\ NO_2 + H_2O$$

In un bicchiere si pone dello stagno in limatura e lo si addiziona poco a poco di acido nitrico della densità di 1,2-1,3, riscaldando moderatamente quando la reazione si rallenta; il trattamento si fa all'aperto o sotto la cappa a causa dello sviluppo del biossido di azoto. Quando tutto il metallo ha reagito, si aggiunge il doppio volume di acqua calda, si agita bene, si raccoglie il precipitato bianco di acido metastannico, lo si lava con acqua sino a reazione neutra e lo si asciuga all'aria.

295. Stannato di sodio. - I. Si prepara sciogliendo l'acido metastannico nella quantità calcolata di idrossido di sodio in soluzione concentrata; evaporando sino a secchezza si ottiene una massa bianca cristallina di metastannato sodico $Na_2SnO_3.3H_2O$.

II. Lo si ottiene anche aggiungendo poco a poco 10 p. di stagno in granaglia ad una massa fusa costituita da 22 p. di soda caustica, 8 p. di nitrato sodico e 4 p. di cloruro di sodio; quando tutto lo stagno ha reagito si lascia raffreddare, si scioglie il prodotto in acqua, si filtra la soluzione e si evapora il liquido filtrato sino a secchezza. Con questo metodo il metastannato di sodio è meno puro.

296. Cloruro stannoso. - Il cloruro stannoso si ottiene per azione dell'acido cloridrico sullo stagno. Si prendono ad es. 100 gr di stagno granulato o meglio in polvere e si introducono in una capsula di porcellana contenente 300 cm^3 di acido cloridrico concentrato; la reazione:

$$Sn + 2\ HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$$

avviene piuttosto lentamente e si completa riscaldando a 70°, evitando di far bollire. A reazione terminata (è bene lasciare indisciolto un po' di stagno) si separa per filtrazione l'eventuale residuo e si concentra su bagnomaria senza sorpassare la temperatura indicata sino a raggiungere i 75-78° Bé. Per cristallizzazione si ottiene il cloruro stannoso biidrato in cristalli incolori, che si fanno asciugare fra fogli di carta da filtro e si conservano

in recipienti chiusi. L'aria lo altera poco a poco trasformandolo in ossicloruro insolubile in acqua ed in cloruro stannico; l'alterazione avviene più rapidamente in soluzione acquosa ed a caldo.

297. Cloruro stannico. - Il cloruro stannico $SnCl_4$ è un liquido incoloro fumante all'aria, bollente a 114°. Viene ottenuto per azione diretta del cloro sullo stagno o sopra il cloruro stannoso.

I. Nel primo caso si impiega un apparecchio analogo a quello descritto per la preparazione del cloruro di zolfo (vedi n. 19). Si introducono nella storta ad es. 30 gr di stagno granulato e si riscaldano sino a fusione; a questo punto si invia la corrente di cloro gassoso secco. La reazione si effettua immediatamente ed è accompagnata da un grande sviluppo di calore; il cloruro stannico distilla raccogliendosi nel palloncino tubulato che è bene tener immerso in un bagno di acqua. Il prodotto così ottenuto contiene disciolto del cloro e lo si rettifica distillandolo in un palloncino ben secco in presenza di alcuni pezzi di stagno o di alcuni cristalli di cloruro stannoso.

II. Si ottiene una soluzione concentrata di cloruro stannico facendo gorgogliare una corrente di cloro in una soluzione di cloruro stannoso a 60° Bé. oppure aggiungendo poco a poco del clorato di sodio alla soluzione del sale stannoso addizionata di acido cloridrico:

$$3\ SnCl_2 + 6\ HCl + NaClO_3 \longrightarrow 3\ SnCl_4 + NaCl + 3\ H_2O$$

Si possono utilizzare le acque madri provenienti dalla cristallizzazione del cloruro stannoso.

298. Clorostannato potassico. - È il sale potassico dell'acido clorostannico H_2SnCl_6 e si comporta come cloruro doppio stannico-potassico; lo si ottiene saturando con potassa caustica o con carbonato potassico la soluzione di cloruro stannico addizionala di acido cloridrico o più semplicemente aggiungendo al cloruro stannico del cloruro potassico. Dalla soluzione concentrata il clorostannato di potassio si depone in cristalli bianchi che dopo esser stati raccolti si lasciano asciugare all'aria.

299. Solfuro stannico. - I. Il solfuro stannico SnS_2 si ottiene allo stato di precipitato amorfo giallo chiaro trattando con idrogeno solforato una soluzione di cloruro stannico.

II. Nella forma cristallina, che si presenta in pagliette esagonali di color giallo oro brillanti ed è indicata in commercio con il nome di « oro musivo», si ottiene riscaldando una miscela di stagno (preferibilmente allo stato di amalgama), di zolfo e di cloruro ammonico. Si incomincia a preparare

l'amalgama riscaldando sino a fusione 24 gr di stagno e addizionandolo di 12 gr di mercurio agitando con un bastoncino di ferro. Quando l'amalgama è pronta si lascia raffreddare e poi si polverizza in un mortaio con 14 gr di fiori di zolfo e 12 gr di cloruro ammonico. Si introduce la miscela omogenea in un matraccio della capacità di 125 cm^3 che si colloca in un bagno di sabbia in modo che questa giunga sopra la massa e si porta poco a poco la temperatura al rosso scuro. Poiché si hanno dei fumi di cloruro di mercurio e di cloruro ammonico e dei vapori di mercurio è bene effettuare l'operazione sotto la cappa. Alla fine si toglie il solfuro stannico che è rimasto nel pallone e lo si tritura nel mortaio per ridurlo in polvere.

300. Piombo metallico. - I. Si può ottenere il metallo in piccola quantità riducendo il suo ossido con carbone: si mescolano ad es. 50 gr di litargirio con 8-10 gr di carbone di legna in polvere e si riscalda la miscela in un crogiolo portandola al rosso; dopo qualche tempo il piombo messo in libertà si raccoglie sul fondo del crogiolo e lo si cola allora nella lingottiera. Per rendere, più rapida la fusione si aggiunge alla miscela un po' di carbonato sodico-polassico.

II. Si può altresì partire dal carbonato di piombo, fondendo ad es. 20 gr di cianuro potassico in un crogiolo di porcellana non smaltato e introducendo a piccole porzioni nella massa fusa 50 gr di carbonato di piombo secco; si sviluppano dei prodotti gasosi e si forma contemporaneamente dell'isocianato di potassio:

$$PbCO_3 + KCN \longrightarrow Pb + KNCO + CO_2$$

Il piombo si raccoglie allo stato fuso sul fondo del crogiolo e lo si cola quando la reazione è terminata.

III. Avendo a disposizione del solfuro di piombo naturale (galena) od ottenuto artificialmente, ad es. precipitando con idrogeno solforato o con un solfuro alcalino la soluzione di nitrato di piombo, si può isolare il metallo riscaldandolo con ferro:

$$PbS + Fe \longrightarrow Pb + FeS$$

Si fa fondere ad es. una miscela di 30 gr di solfuro di piombo e 20 gr di carbonato sodico secco ed al prodotto fuso si aggiungono dei pezzetti di ferro (alcuni piccoli chiodi); mantenendo il crogiolo al rosso vivo per una buona mezz'ora ed agitando di tanto in tanto il piombo liberato si riunisce sul fondo. Dopo aver tolto il ferro eccedente e la scoria galleggiante lo si cola nella lingottiera.

IV. Piombo allo stato spugnoso facilmente intaccato dagli acidi si ottiene spostandolo dalle soluzioni dei suoi sali con zinco metallico. Si prepara ad es. una soluzione concentrata di acetato di piombo (se non si dispone del prodotto commerciale si fa sciogliere a caldo del litargirio in acido acetico), la si colloca in un bicchiere a forma alta e vi si immerge un pezzo di zinco tenuto sospeso mediante un filo legato ad un bastoncino che sa appoggia trasversalmente sugli orli del bicchiere. A poco a poco lo zinco passa in soluzione ed è sostituito dal piombo, il quale si depone in piccole scaglie brillanti formando una massa spugnosa arborescente (albero di Saturno). La si toglie dal vaso, la si separa dallo zinco eccedente e dopo lavaggio con acqua la si fa asciugare all'aria.

301. Litargirio. - È l'ossido di piombo PbO conosciuto anche con il nome di « massicot » e lo si può ottenere per via secca o per via umida.

I. Nel procedimento per via secca si decompone con il calore il nitrato od il carbonato di piombo.

A. Con il primo di questi sali si procede nel modo seguente: se ne polverizzano finemente 10 gr e si stende la polvere in strato sottile sopra una lastra di alluminio che si riscalda al rosso nascente sino a che cessa lo sviluppo dei vapori rossobruni di biossido di azoto. Il residuo si polverizza nuovamente e si torna a calcinare in strato sottile sulla lastra di alluminio rimovendolo di tanto in tanto sino a che ha preso una tinta giallo rossastra uniforme.

La reazione si può effettuare anche in una storta procedendo nel modo indicato al n. 38.

B. Partendo dal carbonato di piombo se ne riscaldano 30 gr in un crogiolo senza raggiungere il rosso scuro per evitare l'attacco del crogiolo:

$$PbCO_3 \longrightarrow PbO + CO_2$$

Come residuo si ottiene l'ossido di piombo allo stato di polvere gialla (massicot). La reazione può essere effettuata in una storta quando interessa ricuperare l'anidride carbonica messa in libertà (vedi n. 74).

II. Nel procedimento per via umida si procede alla precipitazione dell' idrossido di piombo ed alla sua disidratazione a caldo. Si portano alla ebollizione ad es. 750 cm^3 di soluzione di soda caustica al 15% e vi si introducono 200 cm^3 di soluzione di acetato di piombo al 20%; continuando a far bollire l'idrossido di piombo che si è precipitato allo stato di massa bianca si trasforma poco a poco in ossido colorato in giallo aranciato.

Se si impiega una soluzione bollente di potassa caustica al 75% e si versa goccia a goccia l'acetato di piombo pure bollente, l'ossido di piombo si

separa con colorazione rosso bruna.

302. Piombiti di sodio. - Se alla soluzione di un sale di piombo si aggiunge dell'idrossido di sodio si determina la precipitazione dell'idrossido di piombo:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ NaOH \longrightarrow Pb(OH)_2 + 2\ NaNO_3$$

Continuando ad introdurre la soda caustica l'idrossido di piombo per il suo carattere di acido debole (acido piomboso H_2PbO_2) si scioglie allo stato di piombito sodico:

$$H_2PbO_2 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2 + 2\ H_2O$$

Ad es. si sciolgono 10 gr di nitrato di piombo cristallizzato in 50 cm^3 di acqua e vi si aggiungono circa 15 gr di soda caustica (lavati rapidamente con un po' di acqua per allontanare il carbonato sodico superficiale) stati portati in soluzione in altri 50 cm^3 di acqua: il liquido limpido risultante si evapora sino a residuo solido che si conserva al riparo dall'aria.

303. Biossido di piombo. - I. Chiamato anche anidride piombica, il biossido di piombo si ottiene decomponendo con acido nitrico diluito i piombati.

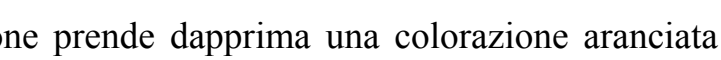
A. Si può partire dal minio (vedi n. 304) ed in tal caso si pongono in una capsula 40 gr di minio, 100 cm^3 di acqua e 30 gr di acido nitrico concentrato; si porta alla ebollizione agitando continuamente per evitare che il composto del piombo si accumuli sul fondo del recipiente rendendo l'ebollizione irregolare. Quando la massa ha preso un colore bruno uniforme e non lascia più scorgere le particelle rosse del minio si lascia raffreddare, si decanta il liquido limpido, si lava il residuo con acqua calda per decantazione sino a reazione neutra poi lo si asciuga all'aria od in stufa. Poiché nella reazione il minio ha dato origine anche a nitrato di piombo:

$$2\ PbO.PbO_2 + 4\ HNO_3 \longrightarrow PbO_2 + 2\ Pb(NO_3)_2 + 2\ H_2O$$

dal liquido acido decantato, a cui si aggiungono le prime acque di lavaggio, si ricupera per concentrazione e raffreddamento questo sale allo stato cristallino (vedi n. 310).

B. Si procede in modo analogo quando si parte dal piombato di calcio (vedi n. 305); in questo caso dal liquido decantato si ricupera del nitrato di calcio.

II. - A. Si ottiene anche facendo gorgogliare una corrente di cloro nella soluzione di piombito sodico:



$$Na_2PbO_3 + Cl_2 \longrightarrow PbO_2 + 2\ NaCl$$

La soluzione prende dapprima una colorazione aranciata che iscurisce poco a poco sino a presentare la colorazione bruna caratteristica del biossido di piombo. Quando una porzione del liquido non fornisce più le reazioni del piombo (ad es. non precipita più con idrogeno solforato) si filtra il biossido bruno, lo si lava con acido nitrico diluito, poi con acqua e lo si fa essiccare.

B. Si può anche ottenerlo aggiungendo alla soluzione di un sale di piombo riscaldato a 60° una soluzione limpida di cloruro di calce o di ipoclorito di sodio sino a che cessa la formazione del precipitato bruno di biossido e la soluzione non fornisce più le reazioni caratteristiche del piombo.

III. Per elettrolisi di una soluzione acquosa di nitrato di piombo si depone all'anodo del biossido di piombo; si impiegano come elettrodi delle lamine di piombo e si fa passare una corrente elettrica della densità normale di 0,5 a.

304. Minio. - I. Il minio è costituito dall'ortopiombato di piombo Pb_2PbO_4, formula che si rappresenta anche con Pb_3O_4 oppure con $2PbO.PbO_2$. Lo si ottiene per ossidazione del litargirio; a tale scopo si dispone un po' di questo sopra una lastra di alluminio formando uno strato dello spessore di 3 mm. circa, poi si riscalda ad una fiamma Bunsen evitando che la punta di questa tocchi la lastra (impiegare preferibilmente un becco a corona per avere una fiamma molto larga). Di tanto in tanto si rimuove la polvere con un bastoncino di ferro. Quando il prodotto ha preso un colore rosso scarlatto uniforme (occorrono circa 2 ore), la preparazione è terminata.

II. Si può anche riscaldare in un crogiolo di terra refrattaria o di porcellana non verniciata una miscela formata da 40 gr di litargirio con 10 gr di clorato potassico e 80 gr di nitrato potassico; dapprima la miscela imbrunisce per formazione di biossido di piombo, ma continuando a riscaldare e portando la temperatura al rosso scuro acquista il color rosso caratteristico del minio. Dopo raffreddamento si esporta la massa, la si polverizza e la si lava con acqua, essiccando poi all'aria il residuo.

III. Per allontanare dal minio commerciale o da quello ottenuto con i due processi indicati il litargirio eventualmente ancora contenuto, lo si fa bollire con una soluzione di soda caustica, che scioglie l'ossido di piombo trasformandolo in piombito sodico.

305. Piombato di calcio. - Quando si riscalda all'aria una miscela di litargirio e di carbonato di calcio prende origine l'ortopiombato di calcio:

$$PbO + 2\ CaCO_3 + O \longrightarrow Ca_2PbO_4 + 2\ CO_2$$

Si mescolano ad cs. 50 gr di litargirio con 40 gr di carbonato di calcio entrambi allo stato di polvere fina, si pone la miscela sopra una lastra di alluminio e la si riscalda per circa un'ora al rosso rimuovendola di tanto in tanto con un bastoncino di ferro. La reazione si considera giunta al termine quando la massa ha preso un colore rosso aranciato omogeneo e trattata con acido nitrico diluito fornisce un deposito abbondante di biossido di piombo.

306. Cloruro di piombo. - Il cloruro di piombo $PbCl_2$ o cloruro piomboso, che si ottiene precipitando la soluzione di un sale di piombo con acido cloridrico diluito o con un cloruro solubile, si presenta di solito in cristalli molto piccoli; per averlo in cristalli più voluminosi lo si scioglie in acqua calda e si lascia raffreddare la soluzione satura molto lentamente, ad es. immergendo il recipiente in un altro riempito di acqua bollente.

307. Tetracloruro di piombo. - Il tetracloruro di piombo $PbCl_4$ o cloruro piombico si ottiene come un liquido oleoso giallognolo pesante (peso specifico 3,18) decomponendo con acido solforico concentrato il cloropiombato di ammonio che si produce a sua volta inviando una corrente di cloro secco in una soluzione di cloruro di piombo aggiungendo poi del cloruro di ammonio. Si sospendono ad es. 10 gr di cloruro di piombo cristallizzato in circa 200 cm^3 di acido cloridrico concentrato e vi si fa passare una corrente di cloro secco sino a soluzione limpida, aggiungendo ancora se occorre dell'altro acido. Alla soluzione raffreddata con ghiaccio si aggiunge una soluzione pure fredda di 4,2 gr di cloruro ammonico in poca acqua. Si separa il cloropiombato di ammonio:

$$PbCl_2 + Cl_2 + 2\ NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2PbCl_6$$

in poltiglia cristallina gialla; si lascia in riposo per un'ora sempre raffreddando, poi lo si raccoglie alla pompa e lo si lava con alcol.

Per ottenere il tetracloruro di piombo lo si introduce poco a poco in circa 30 volte il suo peso di acido solforico concentrato tenuto freddo mediante ghiaccio:

$$(NH_4)_2PbCl_6 + H_2SO_4 \longrightarrow PbCl_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\ HCl.$$

Il cloruro piombico si separa in piccole goccioline che si riuniscono sul fondo separandosi dall'acido solforico contenente in sospensione il solfato di ammonio cristallizzato. Si isola il tetracloruro di piombo e lo si lava con acido solforico concentrato per allontanare le piccole quantità di solfato ammonico ancora trattenute.

308. Ioduro di piombo. - I. Allo stato di polvere amorfa di color giallo vivo si ottiene il ioduro di piombo PbI_2 precipitando con la quantità necessaria di ioduro potassico una soluzione di nitrato o di acetato di piombo. È preferibile impiegare il nitrato; se ne sciolgono ad es. 15 gr in 100 cm^3 di acqua e vi si aggiunge a freddo una soluzione di 15 gr di ioduro potassico in altri 100 cm^3 di acqua sino a che cessa la precipitazione. Si raccoglie il ioduro di piombo, lo si lava con acqua fredda e lo si asciuga in stufa a 50°. Va conservato al riparo dalla luce.

II. Per ottenerlo in cristalli lamellari di un bel colore giallo oro brillante lo si scioglie in una soluzione satura di acetato sodico acidulata con acido acetico riscaldando alla ebollizione; una soluzione bollente di 25 gr di acetato sodico in 75 cm^3 di acqua scioglie circa 7 gr di ioduro potassico, il quale cristallizza per raffreddamento.

309. Iodopiombito potassico. - Il iodopiombito di potassio $KPbI_3$ si ottiene facendo reagire in acetone il ioduro di piombo con ioduro potassico presi in proporzioni equimolecolari (461 p. del primo per 166 p. del secondo); dalla soluzione acetonica l'etere solforico lo precipita in cristalli incolori.

Viene adoperato come reattivo per la ricerca della umidità. Lo si scioglie a tale scopo in 4 volte il suo peso di acetone e nella soluzione si immergono delle listerelle di carta da filtro che poi si fanno essiccare al riparo dalla umidità; in presenza di una traccia di vapor acqueo le cartine ingialliscono perché l'acqua decompone il sale complesso liberando il ioduro di piombo. Si rigenera la carta reattiva ingiallita bagnandola con acetone.

310. Nitrato di piombo. - Lo si ottiene come sotto prodotto nella preparazione del biossido di piombo dal minio (vedi n. 303 - I. A) e si prepara per azione dell'acido nitrico sul piombo metallico o sul litargirio. Si prendono ad es. 100 gr di litargirio e si introducono poco a poco agitando in una miscela formata da 250 cm^3 di acqua e circa 75 cm^3 di acido nitrico concentrato riscaldata in una capsula su bagno di sabbia. Quando tutto l'ossido di piombo è passato in soluzione:

$$PbO + 2\ HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

si filtra se vi è un residuo insolubile e si concentra sino ad avere alla ebollizione la densità 1,53 (50° Bé.); per raffreddamento il nitrato di piombo si depone in cristalli ottaedrici.

311. Arseniato di piombo. - I. L'arseniato dipiombico $PbHAsO_4$ si forma nella doppia decomposizione fra acetato o nitrato di piombo e arseniato bisodico, presi entrambi in soluzione non concentrata. Ad es. si sciolgono 100 gr di acetato di piombo in circa 500 cm^3 di acqua e vi si aggiunge agitando la soluzione ottenuta con 90 gr di arseniato bisodico e 250-300 cm^3 di acqua; l'arseniato bipiombico precipita:

$$Pb(C_2H_3O_3) + Na_2HPO_4 \longrightarrow PbHAsO_4 + 2\ NaC_2H_3O_2$$

formando una polvere bianca amorfa che lasciata a contatto con il liquido di reazione, tanto più a caldo, assume la struttura cristallina. Il precipitato si raccoglie su un filtro, si lava con acqua e si fa asciugare all'aria od in stufa.

II. L'arseniato tripiombico $Pb_3(AsO_4)_2$ si ottiene per doppio scambio fra nitrato od acetato di piombo e arseniato bisodico in ambiente alcalino, vale a dire in presenza di idrossido di sodio:

$$2\ Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\ Na_2HAsO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow$$
$$Pb_3AsO_4 + 6\ NaC_2H_3O_2 + 2\ H_2O$$

oppure facendo agire a caldo 60 gr di acido arsenico commerciale a 75° Bé. portati con acqua ad una concentrazione di 15-20° Bé. con 100 gr di litargirio in polvere fina; la reazione viene facilitala dall'addizione di un po' di acido nitrico che poi si neutralizza con idrossido di sodio o con soda Solvay. Il precipitato bianco pesante si raccoglie per filtrazione, si lava con acqua e si asciuga.

312. Borato di piombo. - La composizione del borato di piombo, composto adoperato nell'industria ceramica e come essiccativo, è molto variabile e dipende dal modo di preparazione.

I. Nel processo per via secca si fa fondere il litargirio con acido borico; prendendo ad es. 100 gr del primo e 28 gr del secondo si ottiene un vetro incoloro che si riduce in polvere fina nel mortaio. La sua composizione lo avvicina al metaborato di piombo $Pb(BO_2)_2$.

I. Nel processo per via umida ad una soluzione satura di 100 gr di nitrato di piombo si aggiunge una soluzione pure satura di 61 gr di borace; il precipitato bianco formatosi si raccoglie per filtrazione e si lava con acqua fredda.

313. Fluosilicato di piombo. - Adoperato nella raffinatura elettrolitica del piombo e nella piombatura galvanica il fluosilicato di piombo si ottiene sciogliendo il litargirio od il carbonato basico di piombo in un eccesso di acido fluosilicico.

314. Carbonato basico di piombo. - I. Aggiungendo una soluzione di carbonato sodico ad una di nitrato o di acetato di piombo si ottengono dei carbonati di piombo più o meno basici a seconda della concentrazione delle soluzioni e della loro temperatura; la polvere bianca amorfa che si separa si raccoglie, si lava con acqua e si fa seccare all'aria.

II. Il processo così detto « di Clichy » che conduce al carbonato basico di piombo commerciale costituente la « biacca o bianco di piombo » può venir realizzato in piccolo procedendo come segue. Si sciolgono 30 gr di acetato neutro di piombo in 150 cm^3 di acqua e si riscalda la soluzione all'ebollizione addizionandola di 10 gr di litargirio ridotto in polvere fina; questo poco a poco si scioglie trasformando l'acetato neutro in acetato basico. In tale soluzione fredda, che segna circa 18° Bé., si introduce una corrente di anidride carbonica la quale determina la precipitazione di un carbonato basico di piombo a cui si attribuisce la formula $2PbCO_3.Pb(OH)_2$; la reazione può essere rappresentata dalla equazione:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2.3PbO + H_2O + 2\ CO_2 \longrightarrow 2\ PbCO_3.Pb(OH)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2$$

la quale indica che si rigenera dell'acetato neutro di piombo. A precipitazione ultimata si raccoglie il sale di piombo su un filtro, lo si lava con acqua e lo si asciuga. Il liquido filtrato a cui si aggiungono le prime acque di lavaggio del precipitato, contiene l'acetato neutro di piombo e si presta per la preparazione di nuovo acetato basico.

315. Cromo metallico. - Il metodo più semplice per la produzione del cromo metallico è basato sulla riduzione alluminotermica dell'ossido di cromo. Si mescolano ad es. 100 gr di sesquiossido di cromo secco con 40 gr di limatura di alluminio, si introduce la miscela in un crogiolo di magnesia (serve anche un crogiolo di terra refratttaria rivestito di magnesia) che si colloca in un altro crogiolo comune di dimensioni maggiori allo scopo di evitare che una improvvisa rottura disperda il contenuto infiammato. Sulla superficie della miscela, entro un piccolo incavo, si pongono alcuni gr di una miscela formata da 1 p. di alluminio in polvere molto fina e 6 p. di perossido di bario che poi si accende avvicinando una miccia bagnata di alcol ed infiammata sostenuta da un bastoncino di ferro. Immediatamente la rea-

zione si inizia:

$$Cr_2O_3 + 2\ Al \longrightarrow 2\ Cr + Al_2O_3$$

accompagnata da grande sviluppo di calore e talora da proiezioni di sostanza incandescente, per cui conviene stare a relativa distanza. Quando la reazione è terminata si spezza la crosta dura di allumina formatasi (si rompe più facilmente il crogiolo) e si raccoglie il piccolo globulo di cromo metallico.

316. Sesquiossido di cromo. - Il sesquiossido di cromo Cr_2O_3 si ottiene allo stato di polvere verde cupo calcinando l'idrossido di cromo oppure decomponendo il bicromato potasssico in presenza di un composto ossidabile, ad es. zolfo, glicerina, ecc.

I. Impiegando lo zolfo si mescolano intimamente 40 gr di bicromato potassico polverizzato con 20 gr di fiori di zolfo e si riscalda al rosso la miscela in un crogiolo. Quando la reazione:

$$K_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

è terminata si lascia raffreddare, si toglie la massa verdastra formatasi, la si polverizza e la si lava più volte con acqua bollente per allontanare il solfato di potassio; il residuo è infine essiccato.

II. Impiegando come riducente la glicerina si pongono in una grande capsula metallica 25 gr di bicromato potassico, 5 cm^3 di glicerina della densità 1,23 riscaldando poi a bagnomaria; di solito la miscela si infiamma spontaneamente quando la si agita; in caso contrario la si accende avvicinando una fiamma al liquido sciropposo quando ha preso un color bruno. Non appena è avvenuta l'infiammazione si copre la capsula per evitare proiezioni. A reazione terminata si riprende il residuo voluminoso con acqua calda, si filtra, si lava il sesquiossido di cromo con acqua bollente e poi lo si essicca.

III. Per avere il sesquiossido di cromo in polvere cristallina, dura, di alto valore abrasivo si riscalda al rosso in un crogiolo una miscela di 20 gr di bicromato potassico e 12 gr di cloruro sodico disidratato, il quale fa da fondente; quando cessa lo sviluppo di fumi bianchi, si lascia raffreddare, si raccoglie l'ossido di cromo, lo si lava con acqua e lo si fa essiccare.

317. Idrossido di cromo. - I. L'idrossido di cromo $Cr(OH)_3$ si ottiene come massa gelatinosa azzurroverdastra decomponendo una soluzione bollente di solfato o di allume di cromo con un leggero eccesso di ammoniaca

oppure di carbonato sodico. Ad es. si sciolgono 100 gr di allume di cromo in circa 200 cm^3 di acqua bollente e sempre facendo bollire si aggiunge poco a poco una soluzione di 45 gr di soda Solvay in altri 200 cm^3 di acqua; si produce una viva effervescenza dovuta alla liberazione di anidride carbonica e si separa l'idrossido di cromo:

$$Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O \longrightarrow$$
$$2\ Cr(OH)_3 + K_2SO_4 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ CO_2$$

che si raccoglie su un filtro, si lava a lungo con acqua bollente e si fa asciugare a bassa temperatura.

II. Un idrossido di cromo complesso è il « verde di Guignet » adoperato nella pittura. Lo si può preparare riscaldando al rosso una miscela molto intima di 10 gr di bicromato potassico e 30 gr di acido borico elevando la temperatura al rosso; dopo raffreddamento si tritura la massa e la si tratta con acqua sino ad eliminazione totale dei composti solubili.

318. Fluoruro di cromo. - Allo stato di polvere cristallina verde il fluoruro di cromo $CrF_3.4H_2O$ si ottiene sciogliendo l'idrossido di cromo precipitato di recente in acido fluoridrico concentrato posto in una capsula di piombo; la soluzione si concentra a mite calore aggiungendo di tanto in tanto un po' di acido fluoridrico per compensare quello che volatizza.

319.Cloruro cromoso. - Il cloruro cromoso $CrCl_2$ si ottiene per riduzione con zinco del cloruro cromico. Si prende un pallone di vetro della capacità di 250 cm^3 chiuso da un tappo portante un tubetto di vetro a punta affilata, vi si pongono 25 gr di granaglia di zinco e 8 cm^3 di acido cloridrico concentrato; quando lo sviluppo dell'idrogeno è abbondante si introducono rapidamente 90 gr di cloruro cromico cristallizzato, tornando a chiudere il pallone. Il liquido prende poco a poco una colorazione azzurra. Quando la riduzione del cloruro cromico è terminata si decanta la soluzione azzurra in un recipiente contenente anidride carbonica evitando più che sia possibile il contatto dell'aria dato che la soluzione cloridrica di questo composto del cromo assorbe avidamente l'ossigeno. Se la soluzione è sufficientemente concentrata il cloruro cromoso si depone poco a poco in cristalli azzurri esaidrati.

320. Cloruro cromico. - I. Il cloruro di cromo ordinario $CrCl_3$ si prepara sciogliendo l'idrossido di cromo precipitato di recente in acido cloridrico; dalla soluzione verde concentrata sino a sciroppo si depongono dei cristallini verdi esaidrati.

II. Si può averlo anche trattando una soluzione di solfato di cromo con cloruro di bario, filtrando il solfato di bario precipitato e concentrando il filtrato.

III. Se nella soluzione sciropposa verde del cloruro cromico tenuta immersa nel ghiaccio si conduce una corrente di acido cloridrico gassoso secco si ottengono dei cristalli di cloruro di cromo colorati in violetto.

321. Solfato di cromo. - 1. Il solfato di cromo $Cr_2(SO_4)_3$ si ottiene saturando a caldo dell'acido solforico con dell'idrossido di cromo precipitato di recente; dalla soluzione verde fortemente concentrata e tenuta in riposo per alcuni giorni a bassa temperatura (il suo colore è passato al violaceo) si depongono dei cristalli ottaedrici blu violacei, i quali si producono più facilmente aggiungendo alla soluzione alcuni cristallini dello stesso sale onde costituire un « germe », oppure addizionandola di un po' di alcol. Evaporando invece la soluzione verde sino a secchezza il solfato di cromo si presenta allo stato di polvere verde.

II. Si può ottenerlo anche riducendo con anidride solforosa una soluzione di anidride cromica:

$$2\ CrO_3 + 3\ SO_2 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3$$

Si conduce la preparazione nel modo indicato al n. 322-I. La riduzione dall'anidride cromica può venir effettuata anche con alcol in presenza di acido solforico (vedi n. 322-11).

322. Allume di cromo. - È il solfato doppio di cromo e potassio $Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4.24H_2O$ e lo si può avere facendo cristallizzare una soluzione contenente quantità equimolecolari di solfato di cromo e di potassio. Torna più comodo ottenerlo per riduzione di una soluzione di bicromato potassico in presenza di acido solforico.

I. Impiegando come sostanza riducente l'anidride solforosa si procede come segue: si sciolgono 50 gr di bicromato potassico in 300 cm^3 di acqua e si aggiungono poco a poco alla soluzione 9 cm^3 di acido solforico a 66° Be.; si fa passare nella miscela una lenta corrente di anidride solforosa, la quale determina *la* reazione:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3\ SO_2 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

La soluzione dal color aranciato iniziale passa al verde quando la riduzione è terminata. La reazione è accompagnata dallo sviluppo di calore; se questo viene fatto assorbire da un bagno di acqua corrente o rinnovata con

frequenza in modo da mantenere la temperatura sotto i 50°, la soluzione prende una colorazione violetta e da essa l'allume si depone in cristalli violacei, i quali sono talvolta voluminosi. Essi contengono dell'acido solforico libero e vanno purificati con una nuova cristallizzazione dopo averli sciolti in pochissima acqua a 30°.

II. Quando la riduzione del bicromato si fa con l'alcol, si sciolgono in una capsula ad es. 50 gr di bicromato in 250 cm^3 di acqua, si aggiungono 28 cm^3 di acido solforico concentrato e poi, disponendo attorno alla capsula del ghiaccio pesto, si introducono poco a poco, sotto agitazione, circa 25 cm^3 di alcol di 90°, avendo cura che la temperatura del liquido non oltrepassi i 20°. In queste condizioni l'alcol viene ossidato in aldeide acetica ed anche in acido acetico. Quando tutto l'alcol è stato aggiunto si agita ancora per qualche minuto, indi si lascia in riposo; l'allume di cromo si depone in cristalli che dopo esser raccolti si purificano per ricristallizzazione come è detto sopra.

323. Anidride cromica. - L'anidride cromica CrO_3 che si usa anche chiamare acido cromico, si ottiene decomponendo con acido solforico concentrato una soluzione pure concentrata di bicromato potassico. Si sciolgono ad es. 100 gr di bicromato potassico in 150 cm^3 di acqua bollente e prima che la soluzione si raffreddi si aggiungono, dapprima lentamente, poi rapidamente, 120 cm^3 di acido solforico concentrato. La miscela si riscalda e prende una colorazione rossa. Si lascia in riposo per una notte in ambiente fresco ed al mattino si decanta la parte liquida contenente l'anidride cromica dai cristalli di solfato acido di potassio che si sono separati:

$$K_2CrO_7 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CrO_3 + 2KHSO_4 + H_2O$$

Si lavano i cristalli con alcuni cm^3 di acqua per allontanare l'anidride cromica trattenuta; l'acqua di lavaggio si aggiunge al liquido decantato. Questo si riscalda a 80-90° e si addiziona di 150 cm^3 di acido solforico al 20% e poi di acqua per sciogliere l'anidride cromica che può essersi depositata: si evapora successivamente sino a pellicola cristallina. Per raffreddamento si ottengono dei cristalli di anidride cromica, che può ancora aversi in altra quantità per ulteriore concentrazione delle acque madri. Si raccolgono su lana di vetro o su amianto e poi si fanno asciugare sopra un piatto poroso.

Le soluzioni di anidride cromica non possono venir filtrate su carta; questa viene tosto distrutta provocando la riduzione dell'anidride cromica in sesquiossido di cromo.

II. L'anidride cromica del commercio contiene sovente dell'acido solfo-

rico allo stato libero. Per purificarla la si porta in soluzione in poca acqua, si aggiunge un po' di cromato di bario (vedi n. 327), si riscalda per qualche minuto alla ebollizione, poi si lascia raffreddare e si filtra; dalla soluzione concentrata sino a pellicola l'anidride cromica si depone in aghi od in piccole lamine rosse.

324. Cloruro di cromile. - Il cloruro di cromile CrO_2Cl_2 si ottiene come liquido rosso sangue fumante all'aria mescolando 10 gr di bicromato potassico polverizzato secco (per riscaldamento a 130° mantenendo la polvere in continua agitazione) con 18 gr di cloruro sodico ridotto anch'esso in polvere e disidratato; la miscela si introduce in una storta della capacità di 250 cm^3 ben asciutta assieme a 50 cm^3 di acido solforico monoidrato; il collo della storta si fa penetrare in un palloncino immerso in un bagno di acqua fredda. Si produce immediatamente una viva reazione accompagnala dallo sviluppo di fumi densi rossobruni:

$$K_2Cr_2O+4\ NaCl+3\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CrO_2Cl_2+K_2SO_4 + 2\ Na_2SO_4 + 3\ H_2O$$

Quando la reazione comincia a calmarsi si riscalda dolcemente in modo da distillare il cloruro di cromile che si condensa nel pallone. Il prodotto si rettifica per distillazione; bolle a 117°.

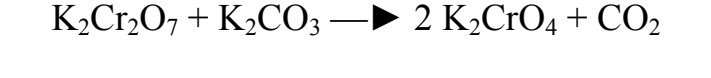
325. Cromato potassico. - I. Il cromato potassico K_2CrO_4 si ottiene in laboratorio ossidando il sesquiossido di cromo per fusione con nitrato o clorato potassico in presenza di carbonato di potassio. Ad es. si uniscono intimamente 50 gr dell'ossido di cromo con 100 gr di carbonato di potassio e 25 gr di salnitro, si introduce la miscela in un crogiolo in modo da riempirlo solo per 2/3 (durante la fusione la massa rigonfia) e si riscalda al rosso agitando di tanto in tanto con un bastoncino di ferro. Quando la massa ha preso un color giallo uniforme (se è necessario si fa ancora un'aggiunta di nitrato di potassio) e da essa non si liberano più bollicine gassose, si cola su una lastra di ferro e dopo raffreddamento si polverizza. Si fa poi bollire la polvere con acqua onde portare in soluzione il cromato potassico formatosi:

$$Cr_2O_3 + 2\ K_2CO_3 + 3\ O \longrightarrow 2\ K_2CrO_4 + 2\ CO_2$$

si filtra, si acidifica debolmente con acido acetico la soluzione gialla (il colore passa al rosso aranciato), si la bollire per alcuni minuti, si aggiunge la quantità strettamente necessaria di carbonato di potassio o di potassa caustica per dare alla soluzione una reazione alcalina debole e si concentra infine sino a pellicola superficiale; per raffreddamento il cromato di potassio

si depone in cristalli rombici gialli.

II. Si ottiene anche neutralizzando la soluzione di bicromato potassico con potassa caustica o con carbonato di potassio:



$$K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 \longrightarrow 2\ K_2CrO_4 + CO_2$$

Ad es. si sciolgono 100 gr di bicromato potassico in 250 cm^3 di acqua bollente ed al liquido si aggiunge poco a poco, agitando e continuando a far bollire, tanto idrossido di potassio o carbonato potassico (circa 50 gr) in soluzione concentrata sino a reazione leggermente basica; il colore della soluzione deve essere nettamente giallo. Si concentra e si fa cristallizzare.

326. Cromato di sodio. - Lo si ottiene procedendo come è detto al numero precedente.

I. sostituendo il nitrato ed il carbonato di potassio con i corrispondenti sali di sodio; dopo l'acidificazione con acido acetico della soluzione gialla contenente il cromato di sodio Na_2CrO_4 si fa bollire per qualche minuto, poi si aggiunge dell'idrossido di sodio o del carbonato sodico sino a reazione debolmente alcalina e si evapora la soluzione di color giallo netto sino a secchezza.

II. Si può partire dal ferro-cromo del commercio che contiene generalmente 60% di cromo conducendo la preparazione nel modo indicato al n. I oppure determinando l'ossidazione del cromo con perossido di sodio. In questo caso si prendono ad es. 100 gr della lega ridotta in limatura, si mescolano con 50 gr di carbonato sodico secco e 10 gr di perossido di sodio e si riscalda la miscela in un crogiolo di ferro sino a fusione incipiente; a questo punto si toglie la fiamma per evitare una reazione troppo violenta. Quando la massa è in fusione tranquilla si aggiungono ancora poco a poco altri 10 gr di perossido di sodio e dopo aver continuato a riscaldare per 15-20 minuti, si cola la massa fusa su una lastra di ferro, la si polverizza e la si fa bollire con acqua per sciogliere il cromato di sodio formatosi. Si separa per filtrazione il residuo indisciolto e si procede come è stato dello al n. I.

III. Si trasforma il bicromato di sodio in cromato neutralizzandone la soluzione con idrossido di sodio o con carbonato sodico come è detto al n. 325-II.

327. Cromato di bario. - Il cromato di bario $BaCrO_4$ si ottiene per doppia decomposizione fra cromato potassico e cloruro di bario oppure aggiungendo ad una soluzione di questo sale addizionata di acetato sodico una soluzione di bicromato di potassio sino a precipitazione completa; il precipitato è raccolto, lavato con acqua e fatto essiccare.

328. Cromato di piombo. - I. Il cromato neutro di piombo $PbCrO_4$ usato come colore minerale con il nome di « giallo cromo » si ottiene precipitando una soluzione di nitrato o di acetato di piombo con cromato o bicromato potassico; la tinta gialla è più o meno viva a seconda della natura dei composti fatti reagire, della concentrazione delle loro soluzioni e della temperatura. Ad es. si sciolgono 100 gr di nitrato di piombo in 500 cm^3 di acqua calda e si aggiunge agitando una soluzione di circa 60 gr di cromato potassico in 250 cm^3 di acqua pure calda; il precipitato formatosi è raccolto, lavato e fatto essiccare.

II. Il cromato basico di piombo chiamato in commercio « arancio di cromo » e a cui si dà la formula $PbCrO_4.PbO$ si ottiene precipitando a caldo con bicromato potassico l'acetato di piombo basico oppure trattando a caldo la soluzione di nitrato o di acetato di piombo con bicromato potassico addizionalo di carbonato sodico o di soda caustica in quantità superiore a quella che occorre per farlo passare allo stato di cromato.

329. Cromato di zinco. - Il prodotto adoperato come pigmento sotto il nome di « giallo di zinco » non corrisponde al vero cromato di zinco $ZnCrO_4$ ma ha una composizione complessa ed alquanto variabile a seconda del modo di preparazione. Non lo si ottiene quasi mai per doppia decomposizione fra una soluzione di solfato di zinco ed una di cromato sodico o potassico, bensì facendo agire il bicromato di potassio sopra una soluzione di solfato basico di zinco preparato sciogliendo ossido di zinco in acido solforico preso in quantità minore di quella necessaria per ottenere il sale normale. Ad es. si impastano 100 gr di ossido di zinco con acqua in modo da avere una poltiglia molto fluida, la quale si versa poco a poco in 50 gr di acido solforico a 66° Bé. diluiti con 250 cm^3 di acqua e riscaldati a 50-60°; quando ha quasi totalità dell'ossido di zinco è passata in soluzione, si filtra e si aggiungono al liquido limpido 125 gr di bicromato potassico sciolti in 250 cm^3 di acqua calda. Il giallo di zinco si depone quasi subito; lo si raccoglie, lo si lava due o tre volte con acqua, poi si fa seccare e per ultimo si macina.

330. Cromato mercuroso. - Il cromato mercuroso Hg_2CrO_4 si prepara aggiungendo ad una soluzione di cromato potassico del nitrato mercuroso; prende origine il cromato mercuroso amorfo di color bruno, ma riscaldandolo nella soluzione stessa da cui proviene prende la struttura cristallina ed un color rosso vivo.

331. Bicromato potassico. - I. La soluzione di cromato potassico otte-

nuta, come è stato detto al n. 325-1, facendo bollire con acqua il prodotto della ossidazione del sesquiossido di cromo, viene leggermente acidulata con acido solforico diluito, fatta bollire per qualche minuto, filtrata e poi evaporata sino a raggiungere la densità di 1,36 (38° Bé.); per raffreddamento il bicromato potassico $K_2Cr_2O_7$ cristallizza. I cristalli di color rosso aranciato sono raccolti ed asciugati per esposizione all'aria. Si purificano con una nuova cristallizzazione sciogliendoli in circa il loro peso di acqua bollente.

II. Disponendo di bicromato sodico (vedi n. 332) lo si trasforma in sale potassico per doppia sostituzione con cloruro di potassio. Si sciolgono ad es. 100 gr di bicromato sodico e 48 gr di cloruro potassico in circa 250 cm^3 di acqua bollente e si mantiene la soluzione in dolce ebollizione per qualche minuto; si raffredda poi rapidamente mantenendo il liquido in agitazione. Il bicromato potassico si depone in piccoli cristalli che trattengono una certa quantità di cloruro di sodio; si purificano facendo ricristallizzare come è detto sopra.

332. Bicromato sodico. - Si prepara dal cromato di sodio procedendo come è stato indicato per il bicromato potassico (vedi n. precedente - I); la soluzione acida si concentra sino alla densità di 1,7 ed allora si depone il solfato di sodio. Dopo filtrazione si concentra sino a raggiungere la densità 1,9 poi si lascia cristallizzare; il bicromato sodico si separa in cristalli triclini, assai deliquescenti che corrispondono alla formula $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$. Evaporando invece sino a secchezza e poi portando il residuo per alcuni minuti a 130° si ottiene il sale allo stato anidro poco igroscopico.

333. Bicromato di ammonio. - Questo composto $(NH_4)_2Cr_2O_7$ si ottiene sciogliendo dell'anidride cromica in acqua e dividendo la soluzione in due volumi eguali; si neutralizza il primo con la quantità necessaria di ammoniaca per cui prende origine il cromato di ammonio giallo, che si trasforma in bicromato aggiungendo la rimanente parte della soluzione cromica. Si concentra sino a cristallizzazione.

334. Clorocromato di potassio. - Si prepara riscaldando con precauzione il bicromato potassico con acido cloridrico concentrato. Si polverizzano finemente ad es. 10 gr di bicromato e si aggiungono nello stesso mortaio 14 gr di acido cloridrico concentrato tornando a macinare con il pestello; la poltiglia si introduce poi in un bicchiere che si riscalda dolcemente sino a che si percepisce l'odore di cloro. A questo punto si cessa di riscaldare, si aggiungono 15 cm^3 di acqua e si lascia raffreddare lentamente. II clorocromato di potassio, che si è formato secondo l'equazione:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\ HCl \longrightarrow 2\ KCrO_3Cl + H_2O$$

si separa in cristalli aghiformi di color rosso rubino, i quali si raccolgono, si lavano rapidamente con poco acido cloridrico (l'acqua li decompone) e si fanno essiccare a 100°. Vanno conservati in recipienti chiusi.

335. Percromato di calcio. I. Si ottiene allo stato di polvere giallo bruna della composizione $Ca_3Cr_2O_{11}.12H_2O$ aggiungendo lentamente un volume di acqua ossigenata al 30% a 3 volumi di una soluzione satura di cromato di calcio raffreddata a -5° mediante ghiaccio e sale. Dopo riposo si raccoglie il prodotto solido per filtrazione alla pompa, lo si lava prima con acqua ghiacciata, poi con acetone e poi lo si asciuga in un essiccatore a cloruro di calcio fuso.

II. Si può ottenerlo anche preparando dapprima una soluzione di acido percromico facendo agire a 0° dell'acqua ossigenata al 30% su idrossido di cromo precipitato, di recente e lavato a fondo. Dopo circa un'ora si aggiunge alla soluzione dell'acetato di calcio e si raccoglie il percromato di calcio che è precipitato.

336. Anidride molibdica. - I. Chiamata anche triossido di molibdeno e comunemente acido molibdico, l'anidride molibdica si ottiene calcinando il molibdato di ammonio:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \longrightarrow 7\ MoO_3 + 6\ NH_3 + 3\ H_2O$$

Il sale viene polverizzato, distribuito in strato sottile sopra una lastra di alluminio e riscaldato progressivamente sino a che tutta l'ammoniaca è stata eliminata (una cartina di tornasole rossa non deve diventare azzurra per esposizione ai vapori) ed il residuo ha preso una tinta gialla uniforme. In qualche caso la colorazione è alquanto verdastra a causa della formazione di ossidi inferiori; si lascia allora digerire per qualche ora il prodotto con acido nitrico concentrato, poi si evapora sino a secchezza.

II. La si ottiene anche decomponendo il molibdato sodico con acido nitrico diluito; il precipitato bianco si raccoglie su un filtro, si lava con acqua e si asciuga ad alta temperatura.

337. Molibdato sodico. - Lo si prepara partendo dal ferro-molibdeno ad alto titolo (80-85% di molibdeno), riscaldando la sua limatura in un crogiolo di ferro dopo averla mescolata con carbonato sodico e perossido di sodio; si riscalda dapprima a piccola fiamma per moderare la reazione poi si innalza la temperatura portando la massa a fusione tranquilla. Occorrendo

si fa ancora un'aggiunta di perossido di sodio. Dopo raffreddamento si pone il crogiolo in una grossa capsula contenente dell'acqua e si fa bollire per spappolare la massa e portare in soluzione il molibdato sodico formatosi; si filtra e si concentra la soluzione sino a pellicola; per raffreddamento si ottengono delle pagliette cristalline brillanti corrispondenti alla formula $Na_2MoO_4.2H_2O$.

338. Molibdato ammonico. - I. Viene preparato sciogliendo l'anidride molibdica in un leggero eccesso di ammoniaca concentrata; dalla soluzione si depone il molibdato ammonico in cristalli prismatici aventi la formula $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$. La cristallizzazione è favorita dall'addizione di alcol.

II. Indichiamo sommariamente il modo di produrlo dal solfuro di molibdeno naturale (molibdenite). Il minerale arricchito in modo da contenere almeno il 90% di solfuro di molibdeno viene polverizzato e dopo miscela con sabbia silicea grossolana, riscaldato al rosso debole sopra una lastra di ferro o di alluminio, ove di tanto in tanto lo si rimescola; si prolunga il riscaldamento sino a che tutto il solfuro si è trasformato in anidride molibdica e la massa ha preso a caldo un color giallo limone. Dopo raffreddamento si riprende il prodotto con ammoniaca diluita, si filtra la parte indisciolta, si evapora a secchezza la soluzione ammoniacale che deve essere limpida; se presenta una colorazione azzurrognola dovuta alla formazione di ossidi inferiori del molibdeno, si aggiunge un po' di acqua ossigenata prima della completa evaporazione. Il residuo si lascia digerire con acido nitrico concentrato per almeno 24 ore, poi si fa evaporare l'acido nitrico e si scioglie l'anidride molibdica in ammoniaca concentrata; per ultimo si fa cristallizzare il molibdato ammonico formatosi.

IV. Raccogliendo i precipitati di fosfomolibdato ammonico che si ottengono nel dosaggio dell'acido fosforico, si possono utilizzare per rigenerare il molibdato di ammonio. A tale scopo essi vengono spappolati in acqua e decomposti con un leggero eccesso di acido nitrico diluito, riscaldando a bagnomaria; si lascia raffreddare, si raccoglie l'anidride molibdica impura che si è separata, la si lava con acqua e la si scioglie in un leggero eccesso di ammoniaca concentrata. Per allontanare, l'acido fosforico trattenuto si aggiunge un po' di miscela magnesiaca (soluzione di 5,5 gr di cloruro di magnesio cristallizzato e di 10,5 gr di cloruro ammonico in 100 cm^3 di acqua) si agita bene e si lascia in riposo per qualche ora in ambiente fresco. Dopo filtrazione del precipitato cristallino di fosfato magnesico-ammonico, si concentra il liquido sino a piccolo volume, si torna a precipitare l'anidride molibdica per acidificazione con acido nitrico, la si raccoglie, la si lava con acqua ed infine la si trasforma in molibdato ammonico sciogliendola in ammoniaca.

339. Acido fosfomolibdico. - Se ad una soluzione di fosfato bisodico acidificata con acido nitrico si aggiunge in leggero eccesso una soluzione di molibdato ammonico e si riscalda verso i 60° si separa come precipitato giallo pesante il fosfomolibdato ammonico che essiccato a 160-180° ha la composizione $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$. Trattando il precipitato più volte con acqua regia bollente, raccogliendo le diverse soluzioni ed evaporandole sino a piccolo volume cristallizza per raffreddamento l'acido fosfomolibdico $H_3PO_4.12MoO_3.12H_2O$ in prismi monoclini gialli, solubili in acqua.

340. Tungstato di sodio. - Si può ottenere questo composto dai filamenti delle lampade elettriche fuori uso oppure dal ferro-tungsteno del commercio riscaldando la polvere con una miscela di carbonato e di nitrato sodico (quest'ultimo sale può sostituirsi con perossido di sodio); il prodotto della disaggregazione si fa bollire con acqua che porta in soluzione il tungstato di sodio che si è formato. Il liquido si concentra sino a piccolo volume, poi si acidifica con acido nitrico che determina la separazione dell'acido tungstico H_2TuO_4 allo stato di polvere bianca. Questa viene raccolta, lavata con acqua e sciolta a caldo nella quantità necessaria di idrossido di sodio; dalla soluzione concentrata si depone in pagliette madreperlacee il tungstato di sodio $Na_2TuO_4.2H_2O$.

341.Tungstato di calcio. - Adoperato nella preparazione di schermi fluorescenti il tungstato di calcio si prepara trattando la soluzione del tungstato di sodio con la quantità necessaria di cloruro di calcio; il precipitato si lava ripetutamente con acqua calda e si essicca in stufa.

342. Manganese metallico. - In laboratorio lo si ottiene per via alluminotermica procedendo come è stato indicato per il cromo (vedi n. 315) impiegando una miscela di biossido di manganese polverizzato e di limatura di alluminio presi nelle proporzioni indicate dalla equazione:

$$3\ MnO_2 + 2\ Al \longrightarrow 2\ Al_2O_3 + 3\ Mn$$

vale a dire 261 gr di biossido di manganese per 54 gr di alluminio. La miscela si accende con una miccia costituita da perossido di bario e polvere di magnesio. Una volta iniziatasi la reazione, se la capacità del crogiolo lo permette, si aggiunge ancora con precauzione ed a cucchiaini delle nuove quantità della miscela di biossido di manganese e di alluminio. Poiché la temperatura di fusione del manganese è molto elevata, se non si lavora su una quantità di sostanza un po' grande, il metallo è ottenuto allo stato di

globuli disseminati nell'allumina che riempie il fondo del crogiolo; in caso contrario il metallo si unisce in un unico blocco che si toglie spezzando il crogiolo quando si è raffreddato.

343. Biossido di manganese. - Il biossido di manganese MnO_2 costituisce il minerale pirolusite. Si considera come biossido di manganese artificiale e viene chiamato anche « biossido di manganese rigenerato » un prodotto costituito dall'acido metamanganico H_2MnO_3 e principalmente dai suoi sali manganesi, quale ad es. il composto $MnMnO_3$. Con l'antica notazione dualistica l'acido metamanganico si rappresenta con $MnO_2.H_2O$ (idrato di biossido di manganese) e il sale normale accennato con $MnO.MnO_2$. La composizione di tale prodotto, che si presenta generalmente allo stato di polvere bruna, è molto variabile e dipende dal modo di preparazione.

I. Lo si ottiene riscaldando all'aria ad una temperatura compresa fra 300 e 400° l'ossido manganoso proveniente dalla calcinazione del nitrato o del carbonato di manganese o anche dell'ossalato; pare che se il riscaldamento dell'ossido manganese si compie in presenza di una piccola quantità di clorato o di nitrato potassico si ottenga un prodotto a maggior tenore in manganese tetravalente, come il bimetamanganato $MnO.2MnO_2$.

II. Aggiungendo alla soluzione acquosa un leggero eccesso di ammoniaca diluita precipita l'idrossido manganoso $Mn(OH)_2$ di color bianco (la precipitazione è solo parziale), il quale si ossida lentamente all'aria trasformandosi in acido metamanganico di color bruno. L'ossidazione avviene rapidamente se nella soluzione ammoniacale si fa gorgogliare una corrente di aria o di ossigeno, oppure se si aggiunge un po' di acqua ossigenata. Se come ossidante si impiega ipoclorito di sodio conviene effettuare la precipitazione dell' idrossido manganoso con idrossido di sodio:

$$MnCl_2 + 2\ NaOH + O \longrightarrow H_2MnO_3 + 2\ NaCl$$

Il prodotto precipitato si raccoglie, si lava con acqua sino a reazione neutra e si fa essiccare a caldo.

III. Si fanno sciogliere alla ebollizione 100 gr di solfato di manganese cristallizzato (o la quantità corrispondente di cloruro di manganese) in 500 cm^3 di acqua, e sempre continuando a riscaldare si aggiungono circa 45 gr di permanganato potassico sciolti in 250 cm^3 di acqua bollente sino a che la soluzione rimane permanentemente colorata in rosso. Si separano dei nocchi bruni formati da manganali manganosi complessi.

IV. Se la reazione sopracitata si fa avvenire in presenza di un sale di zinco il precipitato è formato anche da metamanganati di zinco di composizione variabile ma contenenti tutto il manganese allo stato tetravalente,

come ad es. nel composto $2MnO_2.ZnO.H_2O$. Si sciolgono ad es. 100 gr di solfato di manganese cristallizzato in 500 cm^3 di acqua bollente, si aggiunge una soluzione pure bollente di 125 gr di solfato di zinco in altri 500 cm^3 di acqua e sempre facendo bollire si introduce la soluzione anzidetta di permanganato potassico sino a colorazione rossa persistente. Il precipito viene raccolto, lavato con acqua e fatto essiccare in stufa.

344. Cloruro manganoso. - I. Costituisce il sotto prodotto della preparazione del cloro per riscaldamento dell'acido cloridrico con biossido di manganese (vedi n. 5-II) oppure con permanganato potassico (vedi u. 5-III); la soluzione residuaria si concentra sino a che segna alla ebollizione 1,48 al densimetro e si abbandona alla cristallizzazione. Il cloruro di manganese si separa in cristalli leggermente rosei della formula $MnCl_2.4H_2O$.

II. Il prodotto proveniente dall'attacco della pirolusite con acido cloridrico è impuro; per purificarlo conviene scioglierlo in acqua calda; si preleva poi una parte aliquota della soluzione, ad es. 1/12 e la si addiziona di un leggero eccesso di carbonato di sodio o di ammonio per trasformare il cloruro di manganese in carbonato. Questo è lavato tre o quattro volte per decantazione con acqua bollente, poi lo si spappola nella rimanente quantità della soluzione del sale di manganese. La miscela si fa bollire per qualche tempo, poi si filtra e si evapora il filtrato per far cristallizzare il cloruro depurato.

345. Solfato di manganese. - I. Lo si prepara riscaldando il biossido di manganese con acido solforico concentrato. Si prendono ad es. 50 gr di pirolusite ridotta in polvere fina, si impastano in una capsula con circa 150 gr di acido solforico a 66° Bé. e si riscaldano su bagno di sabbia elevando progressivamente la temperatura sino a che il residuo ha preso una colorazione bianca rosata ed è cessato lo sviluppo dei fumi bianchi dell'acido solforico eccedente. In queste condizioni il biossido di manganese passa allo stato di solfato:

$$MnO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O + O$$

mentre l'ossido di ferro sempre presente nella pirolusite si trasforma in solfato ferrico. Si riscalda successivamente a fiamma diretta od in una muffola senza sorpassare i 300°; la maggior parte del solfato ferrico si decompone liberando anidride solforica e trasformandosi in sesquiossido di ferro. Si lascia raffreddare; si stacca il residuo dalla capsula, lo si fa bollire in acqua per sciogliere il solfato di manganese inalterato assieme alle piccole quantità del sale ferrico che non si è decomposto, si filtra e alla soluzione si ag-

giungono circa 15 gr di carbonato di bario precipitato (vedi n. 200) agitando di tanto in tanto. Dopo 2-3 ore si filtra una piccola porzione del liquido e si ricerca in essa il ferro mediante tiocianato potassico; se la reazione indica sussistere ancora dei ferro si fa una nuova aggiunta di carbonato di bario e si lascia digerire per un paio di ore. Quando tutto il ferro è stata precipitato allo stato di idrossido ferrico, si filtra e si concentra il liquido limpido in una capsula di porcellana sino a che segna all'ebollizione la densità di 1,44 (45° Bé.); per raffreddamento si ottengono dei cristalli rosei di solfato manganoso $MnSO_4.4H_2O$. Se il sale si depone sopra i 30° trattiene solo tre molecole di acqua di cristallizzazione.

II. Si può anche saturare dell'acido solforico con carbonato di manganese aggiunto poco per volta per evitare una effervescenza eccessiva; la soluzione filtrata si concentra sino a 45° Bé. e si lascia cristallizzare.

346. Nitrato di manganese. - Il nitrato manganoso si prepara sciogliendo il carbonato di manganese in acido nitrico diluito che si mantiene in leggero eccesso per evitare che nella successiva concentrazione il nitrato si decomponga con liberazione di biossido di manganese. Per raffreddamento si ottengono dei cristalli rosei, deliquescenti, che corrispondono alla formula $Mn(NO_3)_2.6H_2O$.

347. Carbonato di manganese. - Precipitando la soluzione di una sale di manganese con carbonato sodico si ottiene non il carbonato di manganese $MnCO_3$, ma mi carbonato basico di color bianco, che imbrunisce facilmente tanto più a caldo. Si sciolgono separata mente in acqua calda ad es. 100 gr di solfato di manganese e 130 gr di carbonato sodico cristallizzato; per miscela delle due soluzioni precipita il carbonato basico di manganese, che si lava con acqua tiepida (non oltre i 70°) sino a che l'acqua di lavaggio non reagisce più con il cloruro di bario (assenza di solfato di sodio). Il prodotto lavato si fa poi essiccare all'aria o in stufa ma a bassa temperatura.

348. Ditionato di manganese. - La preparazione del ditionato di manganese MnS_2O_6 è stata descritta al n. 192; conviene però procedere alla sua preparazione decomponendo il ditionato di bario con solfato di manganese onde avere il sale allo stato puro.

349. Permanganato potassico. - I. La preparazione di questo composto si realizza riscaldando una miscela di pirolusite, di potassa caustica e di clorato potassico (il quale interviene per l'ossigeno che cede) e poi trasformando il manganato potassico formatosi in permanganato. Si mescolano ad es. 20 gr di potassa caustica solida con 10 gr di clorato potassico e la

miscela, leggermente inumidita, si introduce in un crogiolo di ferro ove la si porta a fusione mediante un buon becco Bunsen. Quando la massa è entrata in fusione tranquilla si aggiungono poco a poco, rimescolando con un bastoncino di ferro, 20 gr di pirolusite macinata e poi si riscalda al rosso scuro sino a che il prodotto ha preso una colorazione verde scura uniforme per la formazione del manganato potassico:

$$MnO_2 + 2KOH + O \longrightarrow K_2MnO_4 + H_2O$$

Dopo raffreddamento si stacca la massa verde dal crogiolo e la si scioglie in circa 300 cm^3 di acqua riscaldando alla ebollizione; quando essa è disciolta si filtra su lana di vetro o su amianto e nel liquido filtrato riportato alla ebollizione si fa passare una rapida corrente di anidride carbonica sino a che una goccia della soluzione deposta su un foglio di carta da filtro vi produce una macchia rossa che passa rapidamente al bruno senza che ai bordi appaia una tinta verde. Il manganato potassico è così trasformato in permanganato con liberazione di acido metamanganico:

$$3\ K_2MnO_4 + 2\ CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ KMnO_4 + K_2CO_3 + H_2MnO_3$$

Si filtra nuovamente su lana di vetro o su amianto e si concentra la soluzione limpida rosso violetta sino ad inizio di cristallizzazione; per raffreddamento il permanganato potassico si separa in prismetti rombici di color violetto nero con riflessi metallici. Le acque madri per ulteriore concentrazione lasciano depositare altri cristalli ma meno puri. Il prodotto si purifica con una nuova cristallizzazione dopo averli sciolti in acqua in modo da avere una soluzione segnante alla ebollizione 1,22 - 1,24.

II. Una variante del procedimento è la seguente: si impastano 10 gr di clorato di potassio e 20 gr di pirolusite macinata con 35 cm^3 di soluzione di potassa caustica della densità 1,45; la pasta omogenea si fa essiccare in stufa, poi la si polverizza e la polvere si distribuisce in strato, sottile sopra una lastra di ferro, che si riscalda direttamente in modo da raggiungere i 750-800°, nel mentre si mantiene in movimento la massa con una spatola di ferro. Quando si è formato il manganato potassico verde si procede come indicato al n. I.

III. La trasformazione del manganato potassico in permanganato si raggiunge con miglior resa inviando nella soluzione calda del manganato una corrente di cloro:

$$K_2MnO_4 + Cl \longrightarrow KMnO_4 + KCl$$

Quando la trasformazione è ultimata (la si controlla nel modo indicato al n. I) si concentra e si fa cristallizzare; occorre però ripetere la cristallizzazione per avere dei cristalli privi di cloruro potassico.

350. Permanganato di sodio. - Si prepara in modo analogo al sale potassico impiegando soda caustica e clorato di sodio; è però difficilmente cristallizzabile per la sua elevata solubilità in acqua.

351. Permanganato di bario. - Utilizzato per la preparazione di altri permanganati per doppia sostituzione fra una sua soluzione e quella di un solfato, lo si ottiene decomponendo il permanganato di argento con cloruro di bario presi entrambi nelle proporzioni equivalenti:

$$2\ AgMn\ O_4 + BaCl_2 \longrightarrow Ba(MnO_4)_2 + 2\ AgCl$$

Si triturano ad es. in un mortaio 10 gr di permanganato di argento con circa 5,4 gr di cloruro di bario cristallizzato in presenza di 100 cm^3 di acqua; si abbandona poi in riposo per qualche ora, poi si filtra su lana di vetro per separare il cloruro di argento e si evapora il filtrato a bagnomaria sino ad incipiente cristallizzazione. Per raffreddamento si ottengono cristalli a riflessi violacei quasi neri.

352. Permanganato di argento. - Il permanganato di argento $AgMnO_4$ si ottiene aggiungendo ad una soluzione calda di permanganato potassico una soluzione pure calda di nitrato di argento; i due composti vanno presi nelle proporzioni equimolecollari (158 p. di permanganato potassico e 169,8 di nitrato di argento). Abbandonando la soluzione al lento raffreddamento si ottengono cristalli regolari di color bruno con riflessi metallici, che si fanno essiccare a bassa temperatura e si conservano in recipienti chiusi.

353. Ferro metallico. - I. Si può effettuare in piccolo la riduzione dell'ossido ferrico per via alluminotermica preparando la così detta « termite » di H. Goldschmidt, costituita da una miscela intima di sesquiossido di ferro e di alluminio metallico, presi in proporzioni corrispondenti al teorico:

$$Fe_2O_3 + 2\ Al \longrightarrow 2\ Fe + Al_2O_3$$

vale a dire 160 p. di sesquiossido di ferro e 54 di alluminio. Entrambe le sostanze reagenti debbono essere allo stato secco; l'alluminio deve trovarsi allo stato di limatura e non in quello di polvere impalpabile. L'operazione si fa avvenire in un crogiolo di magnesia oppure di terra refrattaria ma rivesti-

to internamente di magnesia calcinata, che precedentemente è stata applicata allo stato di pasta acquosa densa, lasciando poi essiccare lentamente. Poiché a causa del calore sviluppato nella reazione il crogiolo può rompersi lasciando effluire il contenuto incandescente è bene collocare il crogiolo in un altro oppure sopra un piatto di terracotta. Dopo aver introdotto una conveniente quantità di termite si fa nel centro della massa un piccolo incavo profondo circa 2 cm e lo si riempie della polvere di accensione costituita da una miscela fatta al momento dell'uso con 1 p. di polvere assai fina di alluminio (quella usata in pittura è adatta) e 10 p. di perossido di bario. Nel centro di questo piccolo cumulo si fa penetrare un pezzo di nastro di magnesio. Per iniziare la reazione si accende il magnesio che determina l'infiammazione della polvere di accensione; si produce una piccola esplosione e in breve tutta la massa si accende diventando incandescente. Se la capacità del crogiolo lo consente si fanno allora delle aggiunte di termite, introducendola mediante un cucchiaino a lungo manico con le necessarie precauzioni. Dopo raffreddamento si rompe il crogiolo e si separa il globulo di ferro dall'allumina fusa.

II. Ferro chimicamente puro si ottiene riducendo il sesquiossido di ferro puro con idrogeno. Si prende un tubo di porcellana o di vetro duro (tubo per combustioni) e vi si introduce l'ossido ferrico senza comprimerlo; dopo averlo collocato su un fornello a più fiamme lo si unisce all'apparecchio che fornisce l'idrogeno, il quale deve essere lavato per gorgogliamento in due soluzioni di permanganato potassico una acida, l'altra alcalina. Dopo aver fatto passare l'idrogeno nel tubo per 2-3 minuti onde scacciare l'aria racchiusa nel tubo, si riscalda al rosso scuro sino a riduzione terminata.

III. Il « ferro piroforico » che si accende spontaneamente a contatto dell'aria si ottiene riducendo il sesquiossido di ferro con idrogeno nel modo indicato al n. II, ma avendo la precauzione di mantenere la temperatura sotto i 440°. Quando dal tubo non esce più vapore acqueo e tutto il contenuto ha preso un color nero uniforme, si lascia raffreddare continuando a far passare l'idrogeno. Inclinando poi opportunamente il tubo si fa scendere in un piccolo tubo di vetro fusibile a punta affilata collegato al primo mediante un piccolo pezzo di tubo di gomma e lo si chiude con un colpo di fiamma. Il ferro piroforico così racchiuso in presenza di idrogeno si mantiene inalterato per lungo tempo. Rompendo con una pinza l'estremità fusa del piccolo tubo e rovesciando nell'aria la polvere, questa si ossida immediatamente arroventandosi.

354. Sesquiossido di ferro. - Il sesquiossido di ferro Fe_2O_3 si prepara calcinando l'idrossido ferrico oppure il carbonato di ferro od ancora alcuni sali di ferro fra cui il solfato ferroso. Si presenta allo stato di polvere con

colore diverso a seconda del grado di calcinazione; se la temperatura è stata tenuta bassa ha color rosso alquanto bruno, se la calcinazione è stata spinta prende un colore quasi nero. Se il riscaldamento è stato condotto a contatto dell'aria e prolungato eccessivamente può contenere dell'ossido ferroso-ferrico Fe_3O_4 nero, magnetico.

355. Idrossido ferrico. - I. Lo si prepara trattando la soluzione di un sale ferrico con un idrossido alcalino preferibilmente con ammoniaca perché l'eccesso di questa e il prodotto secondario si allontanano con facilità. Ad es. si prepara una soluzione di 100 gr di cloruro ferrico anidro in 500 cm^3 di acqua, si riscalda moderatamente e si aggiunge agitando un leggero eccesso di ammoniaca diluita:

$$FeCl_3 + 3\ NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NH_4Cl$$

Il precipitato gelatinoso rossastro di idrossido ferrico si lava a lungo per decantazione con acqua calda sino a che le acque di lavaggio non reagiscono più con il nitrato di argento (assenza del cloruro ammonico). Lo si conserva in acqua ed in luogo fresco, poiché asciugandosi all'aria si addensa e diventa meno solubile.

II. Si può anche precipitare l'idrossido ferrico con un carbonato o bicarbonato alcalino, purché la reazione si effettui alla ebollizione:

$$2\ FeCl_3 + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ Fe(OH)_3 + 6\ NaCl + 3\ CO_2$$

Alla temperatura ordinaria si formano dei carbonati basici, ma facendo bollire il liquido bruno che li contiene essi si trasformano completamente in idrossido.

III. Una idrosola di idrossido di ferro si ottiene nel modo seguente: a 100 gr di soluzione di cloruro ferrico della densità 1,25 (ottenuta sciogliendo 26 gr di cloruro ferrico anidro in acqua distillata sino ad avere 100 cm^3 si aggiungono a freddo agitando 35 gr di ammoniaca del peso specifico 0,923. La miscela torbida si introduce in un dializzatore come quello classico di Graham costituito da un largo e corto tubo di vetro svasato chiuso al fondo da un foglio teso di carta pergamena a fissato con spago (è bene spalmare il bordo con collodio per assicurare la chiusura ermetica) immerso in una bacinella contenente dell'acqua lentamente corrente o rinnovata con una certa frequenza ([1]).

[1] Il Un dializzatore di rapido affetto si costruisce prendendo un imbuto di vetro un po grande ed innestandogli mediante un pezzo di lubo di gomma un tubetto di vetro piegato a S portante in alto un piccolo foro, che annulla l'effetto di sifone. Si colloca nell'interno

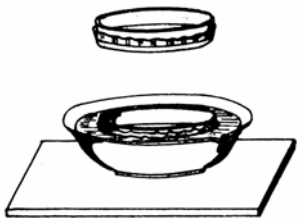


Fig. 8. - Dializzatore di Graham.

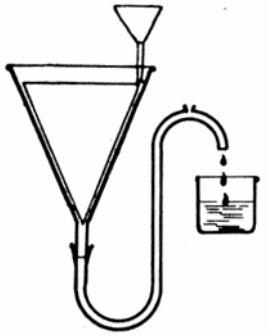


Fig. g. - Dializzatore continuo.

Si dializza sino a che una porzione dell'acqua esterna non precipita più con il nitrato di argento (assenza di cloruri), ciò che richiede alcuni giorni. L'idrosola così preparata contiene l'idrossido ferrico allo stato di micelle caricate di elettricità positiva.

IV. Una idrosola a micelle elettronegative si prepara invece mescolando 100 cm^3 di una soluzione al 0,15% di cloruro ferrico con 150 cm^3 di idrossido di sodio a 0,05%; per dialisi si ottiene una soluzione gialla, opalescente, la quale si presta anche bene per l'osservazione all 'ultramicroscopio.

356. Ferrato potassico. - Il ferrato potassico K_2FeO_4 si prepara riscaldando in un crogiolino con un buon becco Bunsen una miscela intima di 10 gr di fina limatura di ferro e di 20 gr di nitrato potassico polverizzato; ben presto si produce una viva reazione che provoca l'incandescenza della massa e la sua fusione. Dopo il raffreddamento si riprende il residuo con poca acqua fredda, si filtra e si fa cristallizzare la soluzione rosso violetta; si ottengono dei piccoli cristalli di color rosso cupo.

357. Cloruro ferroso. - Allo stato di cristalli prismatici verdi chiari contenenti 4 molecole di acqua di cristallizzazione, il cloruro ferroso si ottiene

---

dell'imbuto un filtro a pieghe in buona carta pergamenata e tra l'imbuto ed il filtro si fa penetrare l'estremità di un piccolo imbuto. Introdotto nel filtro il liquido da dializzare, si fa scendere dal piccolo imbuto dell'acqua distillata regolandone l'afflusso in modo da mantenere costante il suo livello.

trattando 100 gr di limatura di ferro dolce (oppure tornitura, chiodi, ecc.) con 300 gr di acido cloridrico della densità 1,16. Quando cessa lo sviluppo dell'idrogeno, si separa per decantazione il liquido dal ferro in eccesso e lo si evapora in un pallone facendolo bollire vivamente, affinché il vapore acqueo impedisca l'accesso dell'aria; la concentrazione si spinge sino a raggiungere a caldo i 40-42° Bé. Si lascia allora raffreddare chiudendo il pallone con un tappo; il sale si separa in cristalli, che si raccolgono, si lavano in fretta con acqua bollita ma fredda, poi con un po' di alcol e si fanno asciugare fra fogli di carta da filtro. Si conservano in recipienti chiusi perché deliquescenti e rapidamente ossidati.

358. Cloruro ferrico. – I. Il cloruro ferrico $FeCl_3$ è ottenuto allo stato anidro facendo passare una corrente di cloro gassoso secco su dei fili di ferro ben puliti posti in una storta di grès od in tubo di porcellana che si riscalda contemporaneamente al rosso; la reazione è accompagnata da sviluppo di calore che porta il ferro alla incandescenza. Il cloruro ferrico sublima condensandosi sulle parti fredde dell'apparecchio sotto la forma di lamelle grigio nerastre a splendore metallico.

II. Allo stato di sale idratato con varie molecole di acqua a seconda della temperatura e della concentrazione delle soluzioni lo si ottiene per azione del cloro sul cloruro ferroso. Si prepara dapprima una soluzione concentrata di questo composto (vedi n. precedente) poi la si colloca in un pallone immerso in un bagno di acqua e chiuso da un tappo di sughero biforato; in uno dei fori passa il tubo che conduce il cloro e che pesca nella soluzione del sale ferroso, nell'altro un tubo che permette l'uscita dell'eccesso di cloro e collegato ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica. La corrente di cloro deve essere piuttosto lenta e la si fa passare sino a trasformazione completa del sale ferroso; la soluzione presenta allora un color giallo rossastro e non fornisce più un precipitato azzurro quando una porzione viene addizionata di ferricianuro potassico. Si concentra in seguito sino a che per raffreddamento il cloruro ferrico si depone in massa cristallina giallo bruna, a struttura raggiata che contiene di solito 6 molecole di acqua di cristallizzazione.

III. Si può anche sciogliere 94 gr di idrossido ferrico lavato a fondo in circa 100 gr di acido cloridrico della densità 1,16 e poi evaporare la soluzione sino a secchezza.

359. Bromuro ferroso. - I. Il procedimento descritto al n. 92-II conduce ad una soluzione di bromuro ferroso contenente del bromuro ferrico; dalla soluzione concentrata (che si conserva male) si depongono dei cristalli idratati verdi, molto alterabili all'aria.

II. Il sale allo stato anidro si ottiene introducendo in un pallone riscaldato su bagno di sabbia 100 gr di fili di ferro puliti su cui si lasciano gocciolare 100 cm^3 di bromo; quando la reazione è iniziata si modera il riscaldamento. Alla fine si fa passare una corrente di anidride carbonica secca per scacciare l'eccesso di bromo e si travasa il liquido ancora caldo in tubi di vetro che si chiudono subito alla lampada. Per raffreddamento si forma una sostanza cristallina, assai igroscopica e decomposta anche dalle tracce di acqua.

360. Ioduro ferroso. - Il processo di preparazione è stato indicato al n. 93-II. Quando è stata ottenuta la soluzione verde del ioduro ferroso la si concentra in presenza di pezzi di filo di ferro. Il sale idratato $FeI_2.4H_2O$ è molto deliquescente; quello anidro, ottenuto evaporando la soluzione sino a secchezza, è pure di difficile conservazione.

361. - Solfuro ferroso. - I. Il solfuro ferroso o monosolfuro di ferro FeS si ottiene riscaldando al rosso una miscela di 3 p. di limatura di ferro e 2 p. di zolfo macinato; la reazione si propaga poco a poco a tutta la massa e l'eccesso di zolfo brucia. Quando tutto lo zolfo eccedente è bruciato si porta la massa al rosso per renderla fluida e la si cola su una lastra di ferro od in una lingottiera.

II. Allo stato idratato lo si ottiene come precipitato nero amorfo trattando una soluzione di 100 gr di solfato ferroso in un 1. di acqua con una soluzione di circa 90 gr di solfuro sodico cristallizzato in 500 cm^3 di acqua; il precipitato si lava con acqua saturata di idrogeno solforato ed essendo facilmente ossidabile all'aria lo si conserva in recipienti chiusi sotto uno strato di acqua bollita.

362. Solfato ferroso. - I. Il solfato ferroso cristallizzato $FeSO_4.7\ H_2O$ o vetriolo verde si ottiene facendo reagire della limatura o tornitura di ferro con acido solforico diluito, ad es. 100 gr di limatura di ferro con 100 cm^3 di acido solforico a 66° Bé. diluiti con 500 cm^3 di acqua. Quando la reazione:

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

è terminata, vale a dire non si ha più effervescenza dovuta allo sviluppo dell'idrogeno si lascia in riposo, si decanta il liquido limpido in un pallone e si concentra a forte ebollizione sino alla densità 1,29 (33° Bé.) e si lascia raffreddare; il solfato ferroso si depone in cristalli verdi che si depurano con una nuova cristallizzazione. Alla fine si raccolgono e dopo averli lasciati gocciolare si lavano con un po' di alcol a 60°, si asciugano fra fogli di

carta da filtro e si conservano in un recipiente chiuso.

II. Solfato ferroso cristallizzato si ricupera dal liquido residuato della preparazione dell'idrogeno solforato (vedi n. 18-I); la soluzione è fatta bollire per scacciare l'acido solfidrico, poi si filtra e si concentra sino a cristallizzazione.

363. Solfato ferroso-ammonico. - Ha la formula $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$ e si chiama comunemente sale di Mohr. Per ottenerlo si sciolgono ad es. 35 gr di solfato ferroso cristallizzato in 60 cm^3 di acqua calda addizionata di 2-3 gocce di acido solforico concentrato; a parte si sciolgono 24 gr di solfato ammonico in 30 cm^3 di acqua anch'essa calda. Si mescolano le due soluzioni e si lascia raffreddare la miscela: il solfato doppio ferroso-ammonico si depone in piccoli cristalli verdastri, che si raccolgono, si lavano prima con un po' di acqua fredda, poi con alcol e si fanno asciugare fra fogli di carta da filtro.

364. Solfato ferrico. - Lo si ottiene ossidando il solfato ferroso con acido nitrico in presenza di acido solforico:

$$6\ FeSO_4 + 3\ H_2SO_4 + 2\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Fe_2(SO_4)_3 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Si sciolgono a caldo in una capsula ad es. 100 gr di solfato ferroso cristallizzato in 180 cm^3 di acqua preventivamente addizionata di 12 cm^3 di acido solforico concentrato; alla soluzione si aggiungono poco a poco 15 cm^3 di acido nitrico concentrato, si riscalda alla ebollizione sino a che il liquido diventato dapprima nero ha preso una colorazione gialla ed è diventato limpido. A questo punto si preleva un cm^3 del liquido e lo si saggia con ferricianuro potassico; se si produce una colorazione od un precipitato blu è segno che esiste ancora del solfato ferroso ed in tal caso si aggiunge un po' di acido nitrico e si continua a far bollire per qualche tempo. Quando tutto il sale ferroso si è ossidato si evapora a fuoco diretto o su bagno di sabbia sino a consistenza sciropposa, poi si tira a secco su bagnomaria. Si ottiene così una massa polverosa bianca giallastra, deliquescente, che si conserva in recipiente chiuso.

365. Allume ferrico. - L'allume ferrico $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$ o solfato doppio ferrico-ammonico si ottiene facendo cristallizzare una soluzione satura dei due solfati. Per es. il solfato ferrico proveniente dalla ossidazione di 100 gr di solfato ferroso (vedi n. precedente) si scioglie in circa 15 cm^3 di acqua, si aggiungono 52 gr di solfato ammonico sciolti in circa 100 cm^3 di acqua, si fa bollire per qualche minuto aggiungendo alcune goc-

ce di acido solforico concentrato se il liquido non è limpido, poi si lascia raffreddare lentamente. L'allume ferrico si separa in cristalli ottaedrici anche voluminosi, di color violetto debole, che si raccolgono, si lavano con poca acqua e si fanno asciugare all'aria.

366. Sale di Roussin. - Il principale sale complesso di Roussin (nitrososolfuri) è il sale nero consideralo come solfuro eptanitrosoferropotassico $KFe_4(NO)_7S_3.H_2O$ si prepara aggiungendo poco a poco una soluzione di 175 gr di solfato ferroso cristallizzato in 1 1. di acqua ad una soluzione di 105 gr di nitrito potassico e 75 gr di solfuro di sodio in un altro 1. di acqua; si ottiene un precipitato nero che si scioglie riscaldando alla ebollizione. Il liquido filtrato a caldo abbandona per raffreddamento dei cristalli neri, i quali fatti bollire con una soluzione diluita di idrossido di potassio danno origine al solfuro dinitrotrosoferropotassico $KFe(NO)_3S$ o sale rosso di Roussin.

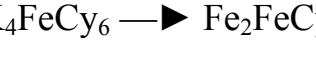
367. Arseniato ferroso. - Lo si ottiene mescolando a freddo una soluzione di 50 gr di arseniato sodico in 500 cm^3 di acqua con una di 10 gr di solfato ferroso cristallizzato in 100 cm^3 di acqua; l'arseniato ferroso precipita allo stato di polvere amorfa della formula $Fe_3(AsO_4)_2.3H_2O$ che al momento della sua preparazione ha color verde grigiastro. La si raccoglie, si lava rapidamente con acqua bollita, si essicca in stufa a 40° e si conserva in flacone chiuso.

368.Carbonato ferroso. - Il carbonato ferroso $FeCO_3$ si ottiene aggiungendo a freddo una soluzione di carbonato sodico ad una soluzione di cloruro o di solfato ferroso; si raccoglie rapidamente il precipitato bianco fioccoso, lo si lava pure rapidamente con acqua bollita e lo si secca a bassa temperatura. Si altera con grande facilità all'aria passando prima allo stato di carbonato basico verde sporco poi di idrossido ferrico giallo bruno.

369.Blu di Prussia. - I. Si considera come ferrocianuro ferrico $Fe_4(FeCy_6)_3$ ma in realtà ha una composizione più complessa. Si può ottenerlo precipitando la soluzione di un sale ferrico con ferrocianuro potassico; ad es. si sciolgono 100 gr di allume ferrico in circa 500 cm^3 di acqua ed alla soluzione si aggiunge agitando quella preparata con 65 gr di ferrocianuro potassico e 250 cm^3 di acqua; l'abbondante precipitato azzurro formatosi si raccoglie, si lava con acqua e si lascia asciugare all'aria.

II. Si parte anche dal solfato ferroso. Si sciolgono a caldo ad es. 50 gr di ferrocianuro potassico in 500 cm^3 di acqua e a parte 45 gr di solfato ferroso cristallizzato in 400 cm^3 di acqua addizionata di qualche goccia di acido

solforico concentrato. Si versa la prima soluzione nella seconda per cui si forma un precipitato bianco azzurrognolo contenente del ferrocianuro ferroso:



$$2\ FeSO_4 + K_4FeCy_6 \longrightarrow Fe_2FeCy_6 + 2\ K_2SO_4$$

il quale è raccolto, poscia spappolato in acqua addizionata di 30 gr di acido cloridrico. Si introducono successivamente a piccole frazioni 10-12 gr di clorato potassico sciolti in 250 cm^3 di acqua. Il ferrocianuro ferroso viene ossidato nel sale ferrico. Quando la trasformazione è ultimata e il precipitato ha preso una colorazione blu intensa, lo si lava per decantazione con acqua, poi lo si raccoglie su un filtro e lo si secca ad una temperatura non superiore ai 60-70°; per ultimo lo si macina.

III. Una idrosola di blu di Prussia si ottiene aggiungendo a 100 cm^3 di soluzione di ferrocianuro potassico a 0,1% una soluzione fredda e diluita contenente gr 0,05 di cloruro ferrico, che si introduce goccia a goccia agitando.

370.Tiocianato ferrico. - Si ottiene in cristalli cubici della formula $Fe(CNS)_3.3H_2O$ e di color rosso cupo facendo reagire il cloruro ferrico con tiocianato potassico (vedi n. 108) entrambi in soluzione alcolica; si fa poi evaporare l'alcol o meglio se ne distilla una parte sino a che si osserva la formazione di una pellicola solida superficiale. Si lascia allora raffreddare.

371. Nichel metallico. - I. Interessa la preparazione del «nichel ridotto» che si ottiene per riduzione dell'ossido di nichel con idrogeno. La reazione si effettua in un tubo di porcellana o di vetro duro (tubo per combustioni) collocato sopra un fornello a gas o meglio in un forno elettrico, il quale permette di regolare la temperatura con maggior esattezza. Si riempie il tubo di ossido di nichel, poi si applica ad una estremità il tubo adduttore dell'idrogeno. Si comincia a far passare questo per scacciare l'aria racchiusa nel tubo, poi si riscalda portando poco a poco la temperatura al grado voluto a seconda degli usi a cui il nichel ridotto è destinato. Se deve servire da catalizzatore di sintesi organiche si mantiene la temperatura di solito fra 200 e 300°, in qualche caso anche a poco più di 100°; inoltre si deve aver cura di impiegare idrogeno ben purificato. Quando dall'estremità libera del tubo non esce più vapor acqueo si continua a far passare ancora l'idrogeno per qualche minuto, poi si toglie il riscaldamento e si lascia raffreddare interrompendo il passaggio dell'idrogeno solo quando il nichel è alla temperatura ordinaria. Il nichel ridotto a bassa temperatura è piroforico e va quindi raccolto e tenuto fuori del contatto dell'aria (vedi n. 363-III).

II. Si prepara della farina fossile impregnata di nichel ridotto prendendo della farina fossile purificata, saturandola con una soluzione concentrata di solfato di nichel, poi trattandola con un idrossido alcalino onde determinare la formazione dell'idrossido nicheloso; dopo essiccamento si calcina, si lava con acqua calda per allontanare i sali solubili, si essicca ed infine si riduce l'ossido di nichel procedendo come è detto al n. I. Il prodolto risultante si impiega egualmente come catalizzatore.

III. Un tipo particolare di nichel ridotto utilizzato come catalizzatore di riduzione è quello ottenuto da Raney attaccando con soda caustica una lega di alluminio e nichel: l'alluminio viene disciolto allo stato di alluminato sodico e il nichel rimane allo stato di polvere fina, che deve essere lavata con acqua bollente e con alcol.

372. Ossido di nichel. - L'ossido nicheloso NiO, che è il comune ossido di nichel, si ottiene calcinando l'idrossido od il carbonato di nichel; da quest'ultimo, come pure dal nitrato, se la calcinazione non è effettuata a temperatura elevata si ottiene una polvere verde grigiastra per la presenza di ossido nichelico Ni_2O_3, di color nero. L'ossido nicheloso è invece di color verde.

373. Idrossido nicheloso. - Si ottiene l'idrossido nicheloso $Ni(OH)_2$ come precipitato di color verde pomo aggiungendo alla soluzione di un sale di nichel un leggero eccesso di idrossido di sodio; lo si raccoglie e lo si lava con acqua calda sino a che le acque di lavaggio risultano neutre al tornasole, poi lo si fa asciugare all'aria.

374. Idrossido nichelico. - Se al precipitato di idrossido nicheloso ottenuto come è detto al II precedente si aggiunge una quantità sufficiente di acqua di bromo (vedi n. 11) o di ipoclorito di sodio e si riscalda, l'idrossido nicheloso viene trasformato in idrossido nichelico $Ni(OH)_3$:

$$2\ Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O \longrightarrow 2\ Ni(OH)_3 + Na\ Br$$

il quale ha color nero. Prende origine anche quando si fa l'elettrolisi di un sale di nichel in ambiente fortemente alcalino; si deposita allora sull'anodo.

375. Cloruro di nichel. - I. Lo si ottiene allo stato cristallizzato $NiCl_2.6H_2O$ in prismi monoclini verdi trattando il nichel con acqua regia. Si trattano ad es. 50 gr di limatura di nichel con 200 cm^3 di acido cloridrico concentrato e 100 cm^3 di acido nitrico pur esso concentrato; si lascia reagire a freddo finché non si osserva più sviluppo gassoso poi si riscalda grada-

tamente sino alla ebollizione. Successivamente si concentra, dapprima a fuoco diretto poi su bagnomaria, spingendo la concentrazione sino a residuo secco, il quale si riprende con poca acqua bollente in modo da avere una soluzione satura a caldo, dalla quale il cloruro di nichel cristallizza per raffreddamento. I cristalli sono deliquescenti.

II. Se il cloruro di nichel idratato è riscaldato a temperatura superiore ai 100° perde l'acqua di cristallizzazione e diventa anidro; ha allora un color giallo bruno.

376. Solfuro di nichel. - I. Il solfuro di nichel allo stato idrato si ottiene aggiungendo goccia a goccia del solfuro di ammonio ad una soluzione di cloruro o di solfato di nichel resa leggermente ammoniacale; il solfuro ammonico deve essere preparato di recente (vedi n. 156) affinché sia privo di polisolfuro, altrimenti una parte del solfuro di nichel rimane in soluzione colloidale. Il precipitato nero amorfo viene raccolto su un filtro, lavato con acqua contenente disciolto un po' di idrogeno solforato (acqua solfidrica) e successivamente fatto asciugare rapidamente onde evitare la sua ossidazione.

II. Aggiungendo del polisolfuro di ammonio in leggero eccesso ad una soluzione molto diluita di un sale di nichel risulta una idrosola di solfuro di nichel colorata in bruno nero, la quale si conserva a lungo se viene addizionata di glicerina.

377. Solfato di nichel. - I. L'acido solforico attacca lentamente il nichel anche a caldo, per cui si preferisce far agire sul metallo una miscela di acido solforico e di acido nitrico. Si pongono ad es. in una capsula 100 gr di nichel metallico (limatura, pezzi di lastra, monete di nichel puro), si aggiungono circa 150 gr di acido solforico concentrato, 120 gr di acido nitrico pure concentrato e un 1. di acqua; si riscalda dapprima a piccola fiamma affinché la reazione avvenga lentamente. Quando tutto il metallo è disciolto si fa bollire per eliminare l'acido nitrico e saturare la soluzione in modo che raffreddando il solfato di nichel si separi in cristalli. Questi hanno color verde smeraldo e corrispondono alla formula $NiSO_4.7H_2O$; sfioriscono alquanto all'aria. Si purificano poi con una seconda cristallizzazione.

II. Dalle leghe con il ferro si ricupera il solfato di nichel procedendo come segue: si attacca la lega ridotta in limatura od in piccoli pezzi con acido cloridrico della densità 1,12 riscaldando leggermente; compiuto l'attacco si aggiunge un po' di acido nitrico concentrato per ossidare il cloruro ferroso, si fa bollire per alcuni minuti poi si aggiunge un leggero eccesso di acido solforico concentrato e si evapora a secchezza. Il residuo viene riscaldato su bagno di sabbia per eliminare l'eccesso di acidi e spoetare l'aci-

do cloridrico. Quando cessa lo sviluppo dei fumi di questo acido si scioglie il residuo in acqua bollente e nella soluzione mantenuta in piena ebollizione si introduce un leggero eccesso di ammoniaca, per cui il ferro precipita allo stato di idrossido mentre il nichel rimane in soluzione allo stato di solfato di nichelesammina $Ni(NH_3)_6SO_4$ colorato in azzurro. Dopo filtrazione si torna ad evaporare il liquido a secchezza, si riscalda il residuo per eliminare l'ammoniaca; si lascia poi raffreddare, si riprende il residuo con poca acqua calda e si fa cristallizzare.

378. Solfato doppio di nichel e ammonio. - Corrisponde alla formula $NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ ma viene anche considerato come un sale complesso. Per ottenerlo si sciolgono ad es. 54 gr di solfato di nichel cristallizzato in 60 cm^3 di acqua calda ed a parte 25 gr di solfato di ammonio in 35 cm^3 di acqua anch'essa calda; si mescolano le due soluzioni. Per raffreddamento lento si depone il sale doppio in cristalli verdi azzurrognoli che si raccolgono, si lavano con poco alcol e si fanno asciugare all'aria.

379 Carbonato di nichel. - I. Aggiungendo alla soluzione di un sale di nichel una soluzione di carbonato sodico si separano dei carbonati basici di nichel aventi una composizione variabile a seconda della concentrazione delle soluzioni e della loro temperatura; il precipitato di color verde chiaro viene raccolto, lavato con acqua sino a reazione neutra, asciugato all'aria e polverizzato.

II. Per avere il vero carbonato $NiCO_3$ si deve precipitare a caldo la soluzione del sale di nichel con quella di bicarbonato sodico; ma è un sale poco stabile.

380. Nicheltetracarbonile. - I. Questo composto $Ni(CO)_4$ si ottiene facendo reagire ossido di carbonio con nichel ridotto a una temperatura di circa 100°. Si comincia a preparare il nichel ridotto procedendo come è stato indicato al n. 371-I, ma effettuando la riduzione in un tubo di vetro duro piegato ad U e tenuto quasi completamente immerso in un bagno di sabbia che si riscalda a 200-250°. Quando tutto l'ossido di nichel è stato ridotto, senza interrompere il passaggio dell'idrogeno, si sostituisce il bagno di sabbia con un bagnomaria riscaldato a 80-100° e si collega il tubo contenente il nichel ad un secondo tubo ad U immerso in una miscela di ghiaccio e sale. È bene chiudere l'estremità libera di questo secondo tubo con un tappo attraversato da un tubetto di vetro lungo 20-23 cm a punta affilata. Non appena tutto è pronto si sostituisce rapidamente la corrente di idrogeno con quella di ossido di carbonio (vedi n. 73) che sarà stato disidratato per passaggio su cloruro di calcio fuso e si accende l'eccesso di ossido di carbonio

all'estremità affilata del tubetto. In breve si forma del nicheltetracarbonile che si condensa nel tubo raffreddato come liquido incoloro, bollente a 43°. Nella preparazione si abbia cura di evitare la presenza di aria nell' apparecchio poiché l'ossigeno ossida rapidamente il nicheltetracarbonile e si possono avere esplosioni.

II. Sostituendo il secondo tubo ad U con una bottiglia di lavaggio contenente dell' alcol o dell'acetone o del benzene, il nicheltetracarbonile si scioglie in questi solventi e si ha una soluzione di maneggio più comodo. Quando essa è satura il composto del nichel non più assorbito brucia assieme all'ossido di carbonio all'estremità del tubetto affilato e la piccola fiamma azzurrognola dell'ossido di carbonio diventa brillante.

381. Nichelcianuro potassico. - Questo sale complesso K_2NiCy_4 viene considerato anche come un cianuro doppio di nichel e potassio. Si prepara aggiungendo ad una soluzione di 100 gr di solfato di nichel cristallizzato in 300 cm^3 circa di acqua un leggero eccesso di cianuro potassico, circa 95 gr, sciolto in presso a poco 200 cm^3 di acqua; subito precipita il cianuro di nichel $NiCy_2$ di color verde pomo, il quale poi si scioglie continuando a versare, sotto agitazione, la soluzione del cianuro alcalino. Per evaporazione sino a cristallizzazione incipiente si ottiene il sale complesso in cristalli giallastri.

382. Cobalto metallico. - Lo si ottiene per riduzione del suo ossido in una corrente di idrogeno procedendo come è indicato per il nichel (vedi n. 371); quello risultante dalla riduzione a bassa temperatura è una polvere grigio nera piroforica che si accende spontaneamente all'aria.

383. Ossido Cobaltoso. - L'ossido cobaltoso CoO od ossidulo di cobalto si ottiene allo stato di polvere grigio verdognola insolubile in acqua riscaldando in un crogiolo chiuso l'idrossido cobaltoso $Co(OH)_2$ che proviene dalla precipitazione effettuata alla ebollizione di una soluzione di un sale cobaltoso mediante idrossido di sodio.

384. Ossido Cobaltico. - Il sesquiossido di cobalto Co_2O_3 od ossido nero di cobalto si ottiene calcinando all'aria ad una temperatura moderala il nitrato di cobalto; se la temperatura è troppo elevata si forma dell'ossido cobaltoso-cobaltico Co_3O_4 come polvere grigia con riflessi metallici.

385.Cloruro di cobalto. - Lo si ottiene in cristalli prismatici rossi $CoCl_2.6H_2O$ sciogliendo il metallo o l'ossido od il carbonato di cobalto nell'acido cloridrico diluito, procedendo come più volte è stato descritto per i

cloruri metallici. La soluzione di color rosso cremisi si concentra sino a pellicola superficiale, poi si lascia raffreddare affinché il cloruro di cobalto cristallizzi. Per riscaldamento prolungato a 35-40° il sale idratato diventa anidro ed è allora colorato in blu; va conservato al riparo dalla umidità.

386. Cloruro luteocobaltico. - Tra i vari complessi cobaltiamminici il sale esamminico $Co(CN_3)_6Cl_3$, chiamato comunemente cloruro luteocobaltico, è uno dei più importanti. Lo si ottiene riscaldando a bagnomaria in un pallone munito di refrigerante a ricadere una soluzione di cloruro di cobalto al 10% addizionata di 2/3 del suo volume di cloruro ammonico e di un egual volume di ammoniaca concentrata alla quale si aggiunge del biossido di piombo in eccesso, che agisce da ossidante:

$$2\ CoCl_2, + 2\ NH_4Cl + 10\ NH_4OH + O \longrightarrow 2\ Co(NH_3)_6Cl_3 + 11\ H_2O$$

Quando il liquido ha preso una tinta aranciata si filtra e si addiziona il filtrato ancora caldo di acido cloridrico concentrato sino a debole reazione acida. Precipita una miscela di cloruro di cobaltiesammina e di cloruro di acquocobaltipentammina (cloruro roseo-cobaltico). Portando il tutto alla ebollizione quest'ultimo si trasforma in cloruro di cobalticloropentammina (cloruro purpureocobaltico) poco solubile e quindi separabile dal sale esamminico per cristallizzazione frazionata. Il cloruro luteocobaltico si presenta in cristalli aranciati; la sua soluzione è adoperata come reattivo per differenziare i pirofosfati dagli orto e dai metafosfati.

387. Solfato di cobalto. - I. Il solfato cobaltoso $CoSO_4.7H_2O$ si ottiene in prismi monoclini di color rosso granato solubilissimi in acqua attaccando il cobalto metallico con acido solforico, preferibilmente in presenza di acido nitrico, procedendo come è stato detto per il solfato di nichel (vedi n. 377-I).

II. Lo si può ottenere più facilmente sciogliendo l'ossido od il carbonato di cobalto nella quantità occorrente di acido solforico e poi concentrando la soluzione sino a che il sale cristallizza per raffreddamento.

388. Nitrato di cobalto. - Si attacca il metallo con acido nitrico. A tale scopo ad es. a 50 gr di cobalto in lastra, tagliato in piccoli pezzi, si aggiungono 300 cm^3 di acido nitrico della densità 1,14 e si riscalda dolcemente sino a soluzione completa del metallo; la soluzione rossa risultante si concentra sino a formazione di pellicola superficiale e si lascia raffreddare. Si raccolgono i cristallini rossi di nitrato di cobalto $Co(NO_3)_2.6H_2O$, si lavano

con pochissima acqua e dopo gocciolamento si conservano in recipienti chiusi essendo deliquescenti.

389. Cobaltinitrito sodico. - Adoperato nella ricerca qualitativa e nel dosaggio del potassio, del cesio e del rubidio il cobaltinitrito sodico $Na_3Co(NO_2)_6$ si ottiene sciogliendo 150 gr di nitrito sodico in altrettanta quantità di acqua e aggiungendo 50 gr di nitrato di cobalto cristallizzato; quando questo sale si è sciolto si introducono 25 cm^3 di acido acetico glaciale. Si produce un forte sviluppo di ossido di azoto e la colorazione del liquido passa dal rosso al giallastro:

$$Co(NO_3)_2 + 7\ NaNO_2 + 2\ CH_3CO_2H \longrightarrow$$
$$Na_3Co(NO_2)_6 + 2\ NaNO_3 + 2\ NaCH_3CO_2 + H_2O + NO$$

Poiché il nitrito di sodio del commercio può contenere delle piccole quantità di nitrito potassico si lascia in riposo per tutta la notte in un luogo fresco, si separa per filtrazione il precipitato giallo cristallino di cobaltinitrito potassico eventualmente formatosi e alla soluzione limpida si aggiungono 150 cm^3 di alcol. Dopo qualche ora di riposo si raccoglie il cobaltinitrito sodico che si è separato, lo si lava due o tre volte con una piccola quantità di alcol e lo si asciuga fra fogli di carta assorbente.

390. Fosfato di cobalto. - Il fosfato di cobalto $Co_3(PO_4)_2$ si ottiene come precipitato di color rosso chiaro trattando una soluzione di nitrato di cobalto con fosfato sodico. Si sciolgono ad es. 10 gr di nitrato di cobalto cristallizzato in 100 cm^3 di acqua e nella soluzione si versa quella preparata sciogliendo 15 gr di fosfato bisodico in 100 cm^3 di acqua addizionata di alcuni cm^3 di soda caustica. Il precipitato si raccoglie, si lava con acqua e si fa asciugare all'aria.

391. Blu di Thénard. - Si ottiene questo colore minerale calcinando al rosso in un crogiolo una miscela di allumina (vedi n. 268) e di fosfato di cobalto presi in proporzioni diverse a seconda della intensità della tinta che si vuole ottenere; quando la massa è uniformemente colorata in azzurro, la si toglie dal crogiolo, la si polverizza e dopo lavaggio con acqua si fa essiccare all'aria od in stufa.

392. Verde di Rinman. Si considera come zincato di cobalto $CoZnO_2$ e si prepara impastando omogeneamente 15-20 p. di ossido di zinco con 2 p. di una soluzione concentrata di nitrato di cobalto, la pasta è essiccata e poi calcinata al rosso ciliegia in un crogiolo. La massa di color verde alquanto

giallastro si riduce in polvere impalpabile che dopo lavaggio con acqua viene asciugata.

393. Acido cobalticianidrico. -. Si ottiene questo acido complesso H_3CoCy_6 decomponendo il cobalticianuro di potassio con acido nitrico; si evapora a secco e si riprende il residuo con alcol. Dopo filtrazione si allontana l'alcol per distillazione o per evaporazione ed il nuovo residuo si scioglie in poca acqua calda; per raffreddamento l'acido cobalticianidrico si depone in aghi incolori deliquescenti.

394. Cobalticianuro di potassio. - Si ottiene il cobalticianuro di potassio K_3CoCy_6 aggiungendo alla soluzione di un sale di cobalto del cianuro potassico in quantità sufficiente per sciogliere il precipitato rosso-bruno di cianuro cobaltoso generatosi a spese delle prime porzioni del cianuro alcalino; la soluzione bruna risultante contiene il cobaltocianuro di potassio:

$$CoCl_2 + 6\ KCy \longrightarrow K_4CoCy_6 + 2\ KCl$$

Si riscalda successivamente la soluzione in una capsula sino a che essa diventa gialla chiara e reagisce fortemente alcalina; essa contiene allora il cobalticianuro di potassio formatosi dal sale cobaltoso per ossidazione provocata dall'ossigeno atmosferico:

$$2\ K_4CoCy_6 + O + H_2O \longrightarrow 2\ K_3CoCy_6 + 2\ KOH$$

Dalla soluzione gialla il cobalticianuro di potassio si depone in prismi incolori monoclini, isomorfi con il ferricianuro potassico.

395. Platino. - I. - Si ricupera il platino dai residui della ricerca e del dosaggio del potassio con l'acido cloroplatinico, i quali contengono del cloroplatinato di potassio mescolato con alcol, evaporandoli sino a secchezza, riprendendo il residuo con acqua, versando la soluzione in una liscivia di soda caustica del peso specifico 1,2 alla quale è stata aggiunta della glicerina; riscaldando il platino si separa allo stato di polvere nera che si raccoglie, si lava prima con acqua, poi con acido cloridrico diluito, nuovamente con acqua ed infine si calcina per distruggere le tracce di sostanze organiche trattenute.

B. La riduzione dei precipitati di cloroplatinato potassico si raggiunge più comodamente addizionandoli di acqua e di acido formico all' 85%; riscaldando dolcemente il platino ai separa allo stato di polvere nera che si raccoglie e si lava come è detto sopra.

II. Il « nero di platino » dotato di attività catalitica pronunciata viene ottenuto riducendo l'acido cloroplatinico con la miscela di glicerina e potassa caustica, con formalina, con formiato sodico od acido formico. Ad es.:

A. Si riscaldano 15 cm^3 di glicerina a 25-26° Bé. con 10 cm^3 di potassa caustica della densità 1,08 ed alla miscela bollente si aggiungono goccia a goccia da 3 a 5 cm^3 idi una soluzione di acido cloroplatinico al 50%, continuando a far bollire per alcuni minuti. La polvere nera separatasi è raccolta, lavata con acqua calda, poi con acido cloridrico diluito, nuovamente con acqua sino a neutralizzazione ed infine asciugata all'aria od in stufa.

B. Si sciolgono 5 gr di acido cloroplatinico in 5-6 cm^3 di acqua, si aggiungono 5 cm^3 di formalina al 45% e successivamente 5 gr di potassa caustica sciolta nella minor quantità possibile di acqua; la miscela si lascia in riposo in un locale fresco, poi si raccoglie il nero di platino e lo si lava come è detto in II - A.

III. La « spugna di platino », massa porosa grigiastra, si prepara calcinando il cloroplatinato di ammonio (vedi n. 899) alla temperatura del rosso; è tanto più densa quanto più alta è la temperatura alla quale è stata portata.

IV. L' « amianto platinato » adoperato come massa catalizzante si prepara prendendo una soluzione di acido cloroplatinico contenente il peso di platino che si vuole fissare sul supporto (generalmente il 2% di platino corrispondente al 6% di acido cloroplatinico cristallizzato); la soluzione si neutralizza con carbonato sodico e si addiziona di formiato sodico (quantità doppia del peso di platino) sciolto in poca acqua. Nella miscela si immerge l'amianto cardato, poi si fa bollire il tutto sino a separazione completa del platino:

$$H_2PtCl_6 + 2\ NaHCO_2 + 2\ Na_2CO_3 \longrightarrow Pt + 6\ NaCl + 4\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Si lava poi l'amianto platinato prima in acido cloridrico diluito, poi in acqua e si fa asciugare.

V. Si ottiene una idrosola di platino, oltre che con il metodo Bredig di dispersione elettrica (vedi n. 262- III A) riducendo l'acido cloroplatinico con idrossido di idrazina. Si neutralizza con soda caustica una soluzione a 1% di acido cloroplatinico, si aggiunge egual volume di soluzione di gomma arabica (colloide protettore) e successivamente un leggero eccesso di idrossido di idrazina; si ottiene un liquido bruno che sottoposto alla dialisi fornisce una idrosola di buona stabilità.

396. Cloroplatinito potassico. - Questo composto della formula K_2PtCl_4 si ottiene facendo bollire una soluzione di cloroplatinato di potassio con ossalato potassico; dalla soluzione si depongono dei cristalli pri-

smatici di color rosso rubino che si purificano lavandoli con un po' di alcol e rifacendoli cristallizzare dall'acqua.

397. Acido cloroplatinico. - Chiamato comunemente cloruro di platino, l'acido cloroplatinico H_2PtCl_6 si ottiene sciogliendo il platino in aequaregia. Si introduce in un pallone di vetro dell'acido cloridrico concentrato ed un po' di acido nitrico pure concentrato, si aggiungono i ritagli di platino, si riscalda leggermente e di tanto in tanto si fanno nuove addizioni di acido nitrico sino a che tutto il metallo è disciolto; si decanta il liquido in una capsula di porcellana e lo si fa bollire aggiungendo a più riprese dell'acido cloridrico e dell'acqua per decomporre la combinazione nitrosa sino a che non si sviluppano più vapori di biossido di azoto. La soluzione colorata in bruno contiene dell'acido cloroplatinico e delle quantità variabili di acido cloroplatinoso; vi si fa passare una lenta corrente di cloro sino a che il colore diventa più chiaro ed in seguito si evapora su bagnomaria sino a consistenza sciropposa. Per raffreddamento il liquido si rapprende in una massa cristallina gialla di acido cloroplatinico esaidrato che va tenuta in recipiente chiuso essendo deliquescente.

398. Cloroplatinato di potassio. - Questo composto K_2PtCl_6 si prepara aggiungendo cloruro o solfato potassico ad una soluzione di acido cloroplatinico; la sua deposizione è resa più completa aggiungendo alcol. Se la precipitazione avviene lentamente si ottengono dei minutissimi ottaedri gialli.

399. Cloroplatinato di ammonio. - Precipita allo stato di polvere cristallina gialla aggiungendo una soluzione di cloruro o di solfato ammonico ad una di acido cloroplatinico; anche per questo sale come per il precedente la precipitazione avviene con resa quantitativa se si aggiunge dell'alcol e se si evita un eccesso del sale ammonico quando questo è rappresentato dal cloruro.

400. Platinonitrito di potassio. - Viene ottenuto facendo sciogliere ad es. 2 gr di cloroplatinato potassico in 10 cm^3 di acqua, aggiungendo alla soluzione 3 gr di nitrito potassico e riscaldando sino a che il liquido ha preso una colorazione gialla pallida; evaporando in seguito su bagnomaria per raffreddamento il platinonitrito di potassio $K_2Pt(NO_2)_4$ si depone in cristalli incolori biidrati.

INDICE ALFABETICO

I numeri si riferiscono alle preparazioni

Acetoarsenito di Rame 244
Acido Antimonico 65
" Arsenico 56
" Borico 69
" Bromidrico 12
" Cianidrico 78
" Clorico 9
" Cloridrico 6
" Cloroaurico 264
" Cloroplatinico 397
" Cobaltocianidrico 393
" Fluoborico 70
" Fluoridrico 4
" Fluosilicico 83
" Fluosolfonico 23
" Fosfomolibdico 339
" Fosforico 49
" Fosforoso 47
" Iodidrico 14
" Ipocloroso 7
" Ipofosforoso 46
" Metafosforico 50
" Metastannico 294
" Nitrico 39
" Perclorico 10
" Pirofosforico 51
" Solfamico 25
" Solfidrico 18
" Solforoso 20
" Tellurico 28
Acidi tionici 26
Acqua Ossigenata 3
" di barite 188
" Calce 164
" Cloro 5
" Bromo 11
Albero di Saturno 300
Allume Ammonico 278
" di Cromo 322
" di Ferro 366
" di Potassio 277
Allumina 268
Alluminio 267
Ammoniaca 30
Ammonio Amalgama 151
Anidride Borica 68
" Carbonica 74
" Cromica 323
" Fosforica 48
" Iodica 15
" Molibdica 336
" Nitrosa 37
" Piombica 303

Anidride Silicica 84
“ Solforica 21
“ Solforosa 20
Antimonio 57
Argento 226
Argentocianuro di Potassio 232
Arsenicato di Argento 231
“ Calcio 182
“ Piombo 367
“ Sodio 141
Arsenito di Rame 243
“ Sodio 140
Arsina 52
Auricianuro di Potassio 266
Azoto 29
Azoturo di Magnesio 206
Barite caustica 188
Biacca 314
Bianco perla 287
“ di zinco 212
Bicarbonato di Potassio 104
“ Sodio 147
Bicromato di Ammonio 333
“ Potassio 331
“ Sodio 332
Biossido di Azoto 38
“ Cloro 8
“ Manganese 343
“ Piombo 303
“ Titanio 85
Bismuto 285
Bisolfato di Potassio 98
Bisolfito di Calcio 172
“ Sodio 123
Blu di Prussia 369
“ Thenard 391
Borace 143
Borato di Piombo 312
Boro 66
Bromo 11
Bromuro di ammonio 154
“ ferro (oso) 359
“ potassio 92
“ Sodio 119
Cadmio amalgama 222
Calce sodata 165
Calce Spenta 164
Calomelano 251
Carbonato di Ammonio 161
“ Bario 200
“ Calcio 183
“ Ferro 368
“ Magnesio 209
“ Manganese 347
“ Nichel 379
“ Piombo basico 314
“ Potassio 103
“ Rame 245

Carbonato Sodio 145
“ Sodico-potassico 146
Carbone Animale 71
“ Attivato 72
“ di zucchero 72
Carboni vegetali 72
Cemento di rame 233
Cianato potassico 107
Cianogeno 77
Cianuro di Argento 232
“ Mercurio 259
“ Oro 266
“ Potassio 106
“ Rame 246
“ Zinco 221
Cloramnina 33
Clorato di Alluminio 274
“ Bario 190
“ Calcio 170
“ Potassio 90
“ Sodio 118
Cloridrina solforica 22
Clorito di sodio 117
Cloro 5
Cloroalluminato sodico 273
Cloroaurato di sodio 265
Clorocromato Potassico 334
Cloroplatinato di Ammonio 398
“ Potassio 399
Cloroplatinito di Potassio 396
Clorostannato Potassico 298
Cloruro di Alluminio 272
“ Ammonio 153
“ Antimonio(tri) 58
“ Antimonio(penta) 60
“ Argento 227
“ Arsenico(tri) 53
“ Bario 189
“ Bismutile 287
“ Bismuto 286
“ Calce 168
“ Calcio 167
“ Carbonile 75
“ Cobalto 385
“ Cromile 324
“ Cromo(oso) 319
“ Cromo(ico) 320
“ Ferro(oso) 357
“ Ferro(ico) 358
“ Fosforo(tri) 41
“ Fosforo(penta) 42
“ Iodio(tri) 16
“ Magnesio 204
“ Manganese 344
“ Mercurio(oso) 251
“ Mercurio(ico) 252
“ Nichel 375
“ Nitrosile 36

Cloruro di Oro 263
“ Piombo(oso) 306
“ Piombo(ico) 307
“ Potassio 89
“ Rame(oso) 236
“ Rame(ico) 237
“ Silicio 81
“ Sodio 115
“ Solforale 24
“ Stagno(oso) 296
“ Stagno(ico) 297
“ Tallio 279
“ Titanio(tetra) 86
“ Titanio(tri) 87
“ Vanadio 282
“ Zinco 213
“ Zolfo 19
“ Luteocobaltico 386
Cobalto 382
Cobalticianuro di Potassio 394
Cobaltinitrito di Sodio 389
Criolite 271
Cromato di Bario 327
“ Mercurio 330
“ Potassio 325
“ Piombo 328
“ Sodio 326
“ Zinco 329
Cromo 315
Dialisi 355
Diammide 31
Dinitrosisolfonato di Potassio 100
Ditionato di Bario 192
“ Manganese 348
Ferrato di Potassio 356
Ferro 353
Ferricianuro di Potassio 110
Ferrocianuro di Potassio 109
“ Rame 247
Fluoalluminato di Sodio 271
Fluosilicato di Bario 199
“ Piombo 313
“ Sodio 150
Fluoruro di Alluminio 270
“ Ammonio 152
“ Antimonio 61
“ Boro 67
“ Calcio 166
“ Cromo 318
“ Silicio 82
“ Sodio 114
Fosforo 40
Fosfato di Ammonio 160
“ Calcio(mono) 179
“ Calcio(bi) 180
“ Calcio(tri) 181
“ Cobalto 390
“ Magnesio e ammonio 208

Fosfato di Sodio(mono) 133
“ Sodio(bi) 134
“ Sodio(tri) 136
“ Sodio e ammonio 135
Fosfuro di Calcio 175
“ Zinco 219
Fosgene 75
Gelo di silice 84
Giallo di Cadmio 223
“ Cromo 328
“ Zinco 329
Kermes minerale 63
Idrazina 31
Idrato di Cloro 5
Idrogeno 1
Idrogeno Arsenicale 52
Idrogeno Fosforato 46
Idrogeno Solforato 18
Idrosolfito di Sodio 127
“ Zinco 216
Idrossido di Alluminio 269
“ Ammonio 30
“ Bario 188
“ Calcio 164
“ Cromo 317
“ Ferro 355
“ Magnesio 203
“ Nichel (oso) 373
“ Nichel (ico) 374
“ Potassio 88
“ Sodio 113
Idrossilammina 32
Idruri di silicio 80
Iodato di potassio 94
Iodio 13
Iodomercurati 255
Iodopiombito potassico 309
Ioduro di Ammonio 155
“ Bismutile 289
“ Bismuto 288
“ Ferro (oso) 360
“ Fosfonio 44
“ Mercurio (oso) 253
“ Mercurio (ico) 254
“ Piombo 308
“ Potassio 93
“ Rame (oso) 239
“ Sodio 121
Ipoazotide 38
Ipobromito di Sodio 120
lpocloride 8
Ipoclorito di Calcio 169
“ Sodio 116
Ipofosfito di Bario 198
“ Calcio 178
“ Sodio 132
Iposolfito di Argento 228
“ Bario 194

Iposolfito di Calcio 173
“ Sodio 126
Litargirio 301
Litopone 215
Magistero di Zolfo 17
Magnesia 202
“ alba 209
Manganese 342
Massicot 301
Mercurio 248
Metabisolfito di Potassio 96
“ Sodio 124
Metafosfato di Sodio 137
Minio 304
Molibdato Ammonico 338
“ Sodico 337
Monoclorammina 33
Nero di Platino 395
Nichel 371
Nichelcianuro potassico 381
Nicheltetracarbonile 380
Nitrato di Ammonio 159
“ Argento 230
“ Bario 197
“ Bismuto 290
“ Bismuto basico 291
“ Cadmio 224
“ Calcio 176
“ Cobalto 388
“ Magnesio 207
“ Manganese 346
“ Mercurio (oso) 257
“ Mercurio (ico) 258
“ Piombo 310
“ Potassio 101
“ Rame 242
“ Rame ammoniacale 242
“ Sodio 131
“ Stronzio 185
Nitrito di Ammonio 158
“ Argento 229
“ Bario 196
“ Calcio 175
“ Potassio 99
“ Sodio 130
Nitroprussiato sodico 148
Nitrososolfuri di Ferro 366
Oro 262
Oro musivo 299
Ossicianuro di Mercurio 260
Ossicloruro di Aantimonio 59
“ Bismuto 287
“ Carbonio 75
“ Fosforo 43
“ Rame 238
Ossido di Alluminio 268
“ Antimonio 64
“ Azoto 35

Ossido di Bario 186
“ Carbonio 73
“ Calcio 163
“ cobalto (oso) 383
“ cobalto (ico) 384
“ Cromo 316
“ Ferro (ico) 354
“ Magnesio 202
“ Mercurio (ico) 249
“ Nichel 372
“ Piombo 301
“ Rame (oso) 234
“ Rame (ico) 235
“ Zinco 212
Ossidulo di Azoto 34
Ossigeno 2
Ossiioduro di Bismuto 289
Pentacloruro di Antimonio 60
“ Fosforo 42
Perborato di Sodio 144
Perclorato di Potassio 91
Percromato di Potassio 335
Perfosfato di Sodio 139
Permanganato di Argento 352
“ Bario 351
“ Potassio 349
“ Sodio 350
Perossido di Bario 187
“ Idrogeno 3
Piombo 300
Piombato di Calcio 305
“ Piombo 304
Piombito di Potassio 302
Piroantimoniato di Potassio 102
Pirofosfato di Sodio 138
Pirosolfito di Potassio 96
Platino 395
Platinonitrito di Potassio 400
Porpora di Cassio 262
Potassa 103
Potassa caustica 88
Polisolfuri di Ammonio 156
“ Bario 191
“ Calcio 171
“ Potassio 95
“ Sodio 122
Protossido di Azoto 34
Rame 233
Rosso di cadmio 225
Sale ammoniaco 153
“ di fosforo 135
“ di Mohr 363
“ di Roussin 366
“ di Schlippe 142
Selenio 27
Serpenti di Faraone 261
Sesquiossido di Alluminio 268
“ Antimonio 64

Sesquiossido di Cromo 316
“ Ferro 354
Silicato di Potassio 111
“ Sodio 149
Silice 84
Silicio 79
Siliciuro di Magnesio 210
Soda caustica 113
Sodio amalgama 112
Solfato di Alluminio 276
“ Ammonio 157
“ Bario 195
“ Calcio 174
“ Cobalto 387
“ Cromo 321
“ Ferro (oso) 362
“ Ferro (ico) 364
“ Magnesio 205
“ Manganese 345
“ Mercurio (ico) 256
“ Nichel 377
“ Nichel e ammonio 378
“ Potassio 97
“ Rame 240
“ Sodio 129
“ Tallio 281
“ Zinco 218
Solfato cupriammonico 241
“ ferroso-ammonico 363
Solfidrato di Ammonio 156
“ Bario 191
“ Calcio 171
“ Potassio 95
“ Sodio 122
“ Calcio 172
“ Sodio 125
Solfoantimoniato di Sodio 142
Solfocianuro di Ammonio 162
“ Bario 201
“ Calcio 184
“ Mercurio 250
“ Mercurico(ico) 261
“ Ferro (ico) 370
Solfossilato di Sodio - formaldeide 128
Solfossilato di Zinco - formaldeide 217
Solfuro di Alluminio 275
“ Ammonio 156
“ Antimonio (tri) 62
“ Arsenico (tri) 54
“ Arsenico (tetra) 55
“ Bario 191
“ Cadmio 223
“ Calcio 171
“ Carbonio 76
“ Ferro (oso) 361
“ Fosforo 45
“ Mercurio (ico) 250
“ Nichel 376

Solfuro di Potassio 95
“ Sodio 123
“ Stagno (ico) 299
“ Tallio 280
“ Zinco 214
Spugna di Platino 395
Stagno 292
Stannato di Sodio 295
Stannito di Sodio 293
Sublimato corrosivo 252
Termite 353
Tetraborato di Sodio 143
Tetracloruro di Piombo 307
“ Silicio 81
“ Titanio 86
Tetrasolfuro di Arsenico 55
Tetrationato di Bario 193
Tiocarbonato di Potassio 105
Tiocianato di Ammonio 162
“ Bario 201
“ Calcio 184
“ Ferro (ico) 370
“ Mercurio (ico) 261
“ Potassio 108
Tiosolfato di Argento 228
“ Bario 194
“ Calcio 173
“ Sodio 126
Tricloruro di Antimonio 58
“ Arsenico 53
“ Fosforo 41
“ Iodio 16
“ Titanio 87
Trisolfuro di Antimonio 62
“ Arsenico 54
Tungstato di Calcio 341
“ Sodio 340
Vanadato ammonico 283
“ sodico 284
Verde di Guignet 317
“ Rinmann 392
“ Scheele 243
“ Schwcinfurt 244
Vermiglione 250
Zinco 211
Zolfo 17